



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TREBALL FI DE GRAU

Grau en Enginyeria Química

**ESTUDI D'INCORPORACIÓ DEL DOPANT CATIÒNIC 1-CL AL
POLÍMER CONDUCTOR POLI(3,4-ETILENDIOXITIOFÈ).
CARACTERITZACIÓ DELS RESULTATS**



Memòria i Annexos

Autor:

David Romero Iglesias

Director:

Margarita Sánchez Jiménez

Resum

L'objectiu principal d'aquest estudi ha sigut determinar un mètode efectiu de dopat catiònic del polímer conductor PEDOT - poli(3,4-etilendioxitiòfè) -, per mitjà de la incorporació del catió procedent de la molècula del poli(Clorur de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè), anomenat també com a 1-Cl.

S'han generat mostres de PEDOT, sintetitzat electroquímicament, per oxidació del monòmer EDOT (3,4-etilendioxitiòfè). Aquest tipus de síntesi genera el film del polímer en el seu estat conductor, doncs a mesura que es polimeritza el monòmer, es generen centres de càrrega positius per oxidació de les seves molècules. Aquests centres de càrrega són ocupats per anions d'un electròlit, el perclorat de liti, present en la dissolució de generació. D'aquesta manera es produeix el dopat aniònic alhora que es genera el polímer i, aquest, s'obté en la seva forma conductora.

Aquest mètode descriu la forma de síntesi òptima del PEDOT en estat conductor. Per poder efectuar el dopat catiònic ha sigut necessari definir, experimentalment, un mètode adient de desdopat.

S'han generat diferents tipus de mostres amb la finalitat de comparar els resultats obtinguts. S'han verificat propietats electroquímiques dels diferents tipus de mostres obtingudes (electroactivitat, electroestabilitat i nivell de dopatge).

Finalment, s'ha estudiat la morfologia de la superfície de les mostres estudiades per mitjà de tècniques microscòpiques.

Resumen

El objetivo principal de este estudio ha sido determinar un método efectivo de dopado catiónico del polímero conductor PEDOT - poli(3,4-etilendioxitiòfè) -, por medio de la incorporación del catión procedente de la molécula del poli (Cloruro de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metileno), nombrado también como 1-Cl.

Se han generado muestras de PEDOT, sintetizado electroquímicamente, por oxidación del monómero EDOT (3,4-etilendioxitiòfè). Este tipo de síntesis genera el film del polímero en su estado conductor, puesto que a medida que se polimeriza el monómero, se generan centros de carga positivos por oxidación de sus moléculas. Estos centros de carga son ocupados por aniones de un electrolito, el

perclorato de litio, presente en la disolución de generación. De este modo, se produce el dopado aniónico a la vez que se genera el polímero y, este, se obtiene en su forma conductora.

Este método describe la forma de síntesis óptima del PEDOT en estado conductor. Para poder efectuar el dopado catiónico ha sido necesario definir, experimentalmente, un método adecuado de desdopado.

Se han generado diferentes tipos de muestras con el fin de comparar los resultados obtenidos. Se han verificado propiedades electroquímicas de los diferentes tipos de muestras obtenidas (electroactividad, electroestabilidad y nivel de dopaje).

Finalmente, se ha estudiado la morfología de la superficie de las muestras estudiadas por medio de técnicas microscópicas.

Abstract

The main objective of this study was to determine an effective method of cationic doping of the conducting polymer PEDOT - poli(3,4-etilendioxitiofè)-, by incorporating the cation from the poly(pyridinium-1,4-diyliminocarbonyl-1,4-phenylenemethylene chloride), also named 1-Cl.

Samples of PEDOT, electrochemically synthesized, have been generated by oxidation of the EDOT monomer (3, 4-etilendioxitiofè). This type of synthesis generates polymer film in its conductive state, since as the monomer is polymerized, positive charge centers are generated by oxidation of their molecules. These charge centers are occupied by anions of an electrolyte, lithium perchlorate, present in the generation solution. In this way, the anionic doping is produced at the same time as the polymer is generated and this is obtained in its conductive form.

This method describes the optimal synthesis form of the PEDOT in conductive state. In order to perform cationic doping, it has been necessary to experimentally define an appropriate method to undo the anionic doping.

Different types of samples have been generated in order to compare the results. Electrochemical properties of the different types of samples obtained have been verified (electroactivity, electrostability and doping level).

Finally, the surface morphology of the studied samples was studied by means of microscopic techniques.

Agraïments

Vull donar les gràcies a la meva família per l'ajuda i el suport que sempre m'han proporcionat, pels ànims en els moments difícils. Sense l'ajuda dels meus familiars no hauria pogut arribar fins al final.

Com no, agrair el gran suport que he rebut per part de la Margarita Sánchez, directora del projecte, i d'en Francesc Estrany. Gràcies per la vostra col·laboració, conducció, implicació i dedicació de principi a fi.

Per últim, vull donar les gràcies a la doctoranda Maricruz Sborío, que ha compartit dades d'interès i m'ha donat el seu suport i ajuda en l'ús dels aparells del laboratori.

David Romero Iglesias.

Índex

RESUM	I
ABSTRACT	III
AGRAÏMENTS	IV
1. INTRODUCCIÓ	3
1.1. Antecedents històrics. L'inici dels polímers conductors	4
1.2. Objectius del treball	6
1.3. Abast del treball	7
2. FONAMENTS TEÒRICS	9
2.1. Polímers	9
2.1.1. Estructura química dels polímers	10
2.1.2. Estructura física dels polímers	11
2.2. Els enllaços covalents en molècules orgàniques	12
2.2.1. L'enllaç sigma	12
2.2.2. L'enllaç pi	12
2.3. Monòmers heterocíclics	14
2.3.1. El tiofè	15
2.4. PEDOT: poli(3,4-etilendioxitiofè)	16
2.5. Polímers conductors	19
2.5.1. Estructura química dels polímers conductors	20
2.5.2. Aplicacions	22
2.6. Síntesis de polímers conductors	22
2.6.1. Polimerització electroquímica o electropolimerització	24
2.7. Processos redox en polímers conductors	26
2.8. Conductivitat elèctrica	27
2.8.1. Teoria de bandes	29
2.8.2. Efecte del dopatge	31
2.8.3. Polarons i bipolarons	33
2.8.4. Conductivitat microscòpica. Transport de càrrega	35
2.9. 1-Cl: Poli(Clòrid de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè)	39
3. TÈCNIQUES EXPERIMENTALS	42
3.1. Cel·la electroquímica	42

3.1.1.	Cel·la electrolítica	42
3.1.2.	Potenciostat	44
3.2.	Tècniques electroquímiques	45
3.2.1.	Cronoamperometria (CA)	45
3.2.2.	Ciclovoltamperometria (CV) o voltamperometria cíclica	48
3.2.3.	Cronopotenciometria (CP)	52
3.2.4.	Càrrega i descàrrega galvanostàtica (CD) o cronopotenciometria galvanostàtica	54
3.3.	Tècniques microscòpiques	55
3.3.1.	Microscòpia de Força Atòmica (AFM)	56
3.3.2.	Microscòpia Electrònica d'Escombrat (SEM)	57
3.4.	Tècniques de dissolució	58
3.4.1.	Sonicació	59
4.	INSTRUMENTACIÓ I SUBSTÀNCIES DE LABORATORI	61
4.1.	Material bàsic de laboratori	61
4.2.	Material específic	62
4.2.1.	Cel·la electrolítica	62
4.2.2.	Elèctrodes	63
4.2.3.	Borollador	64
4.3.	Aparells electrònics. Eines de control i processat	65
4.3.1.	Balança analítica	65
4.3.2.	Microbalança	65
4.3.3.	Agitador magnètic i calefactor	66
4.3.4.	Sonicador	66
4.3.5.	Microscopi de forces atòmiques (AFM)	66
4.3.6.	Microscopi electrònic d'escombrat (SEM)	67
4.3.7.	Ordinador (PC)	67
4.3.8.	Potenciostat-Galvanostat	67
4.3.9.	Programa informàtic de control NOVA	68
4.4.	Substàncies i reactius	68
4.4.1.	Aigua desionitzada (H ₂ O)	69
4.4.2.	EDOT (3,4-etilendioxitiofè – C ₆ H ₆ O ₂ S)	69
4.4.3.	Acetonitril (C ₂ H ₃ N)	70
4.4.4.	Perclorat de Liti (LiClO ₄)	70
4.4.5.	Poli(Clorur de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè) – (1-Cl) (C ₁₃ H ₁₁ N ₂ OCl)	71

4.4.6.	Clorur de tetrametilamoni – (TMA)Cl ($C_4H_{12}NCl$)	71
4.4.7.	Nitrogen gas (N_2)	72
4.4.8.	Acetona (C_3H_6O)	72
4.4.9.	Etanol (C_2H_6O).....	73
5.	MÈTODE EXPERIMENTAL	74
5.1.	Determinació dels paràmetres de generació	76
5.2.	Generació de PEDOT. Cronoamperometria oxidativa	78
5.2.1.	Solució de generació de PEDOT	79
5.3.	Determinació dels paràmetres de desdopat	80
5.4.	Procés de desdopat. Cronoamperometria reductiva.....	82
5.4.1.	Solució de desdopat	83
5.5.	Procés de dopat catiònic. Cronoamperometria reductiva.....	84
5.5.1.	Dissolució de dopat catiònic. 1-Cl	85
5.5.2.	Dissolució de dopat catiònic. (TMA)Cl	86
5.6.	Ciclovoltamperometries de control. Assajos d'electroactivitat i electroestabilitat	87
5.7.	Assajos de Microscòpia AFM i SEM	88
6.	RESULTATS EXPERIMENTALS	90
6.1.	Electroactivitat i electroestabilitat. Ciclovoltamperometries de control de 50 cicles	90
6.2.	Doping level.....	99
6.3.	AFM	100
6.4.	SEM.....	104
7.	ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL	110
8.	CONCLUSIONS	111
9.	TREBALL FUTUR	113
9.1.	Dotació del PEDOT d'una reserva autònoma de bactericida	113
9.2.	Determinació de la capacítancia específica del PEDOT dopat amb cations de l'1-Cl.....	113
10.	PRESSUPOST	116
10.1.	Material de laboratori.....	117
10.2.	Compostos	118
10.3.	Estudi morfològic	118

10.4. Recursos humans.....	119
10.5. Costos totals.....	119
11. BIBLIOGRAFIA	121
11.1. Referències bibliogràfiques	121
11.2. Bibliografia de consulta	128
ANNEX A	129
A1. Taules de càlcul de LEA.....	129
A2. Taules de càlcul del doping level.....	130
ANNEX B	132

ÍNDEX DE FIGURES

Figura 1. Mecanisme de polimerització del polivinil clorur [17]	9
Figura 2. Mecanisme de formació de les poliamides [17]	10
Figura 3. Enllaços entre àtoms de carboni [18]	10
Figura 4. Tipus d'estats físics dels polímers. a) amorf; b) semicristal·lí; c) cristal·lí [20]	11
Figura 5. Enllaç sigma no polar (esquerra) i enllaç sigma polar (dreta) [21]	12
Figura 6. Dos orbitals <i>p</i> formant un enllaç pi [23]	13
Figura 7. Hibridacions de l'àtom de carboni [24]	14
Figura 8. Compostos heterocíclics alifàtics [25]	14
Figura 9. Heterocicles aromàtics [25]	15
Figura 10. Representacions del tiofè [27]	16
Figura 11. Mecanisme d'obtenció del tiofè a partir d'un compost dicarbonílic i fonts de sofre [28]	16

Figura 12. Mecanisme estàndard d'obtenció del PEDOT a partir d'EDOT [32]	17
Figura 13. Representació de la molècula del PEDOT (esquerra) i de l'EDOT (dreta) [26]	18
Figura 14. Ruta sintètica per obtenir EDOT a partir de tiofè [35]	18
Figura 15. Reaccions redox (oxidació-reducció) [38]	19
Figura 16. Tipus de polímers conductors intrínsecs [40]	20
Figura 17. Conjugació i deslocalització electrònica del poliacetilè	21
Figura 18. Representacions de fixació (esquerra) i deslocalització (dreta) dels electrons pi [42]	21
Figura 19. Esquema d'electropolimerització d'un heterocicle aromàtic [2]	23
Figura 20. Reacció redox en el dopat tipus p del polipirrol[42]	27
Figura 21. Escala de valors de conductivitat corresponent a cada tipus de material [57]	29
Figura 22. Representació de les bandes de valència i de conducció [42]	30
Figura 23. Tipus de BAND-GAP segons la capacitat de conducció dels materials [59]	31
Figura 24. Generació d'estats addicionals entre les bandes [42]	32
Figura 25. Tipus de bandes, incloent semiconductors dopats [42]	32
Figura 26. Formació d'un polaró positiu en una cadena de PEDOT [61]	33
Figura 27. Formació d'un polaró positiu i un bipolaró positiu en una cadena de PEDOT [61]	34
Figura 28. Bandes de polímer neutre, polaró positiu i bipolaró positiu [61]	34
Figura 29. Bandes de polímer neutre, polaró negatiu i bipolaró negatiu [63]	35
Figura 30. Transferència de càrrega. Hopping/tunneling [42]	36

Figura 31. Transport de càrrega intramolecular del PEDOT [66]	37
Figura 32. Hopping entre cadenes de PEDOT [66]	38
Figura 33. Ones estacionàries entre barreres de potencial [68]	38
Figura 34. Tunneling assistit per fonons [68]	39
Figura 35. Molècula de 1-Cl [70]	40
Figura 36. Mecanisme d'obtenció del poli(Clorur de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè) [71]	40
Figura 37. Interacció de la molècula de l'1-Cl amb les molècules d'aigua [74]	41
Figura 38. Posicions del material de treball a la cel·la [75]	43
Figura 39. Canvi de potencial instantani de l'elèctrode de treball [24]	46
Figura 40. Representació de la evolució de la intensitat [78]	47
Figura 41. Perfil de concentracions de l'espècie que s'oxida [76]	48
Figura 42. Exemple de ciclovoltamperograma (un cicle) [78]	49
Figura 43. Rang de potencials en una voltamperometria lineal (esquerra) i ciclovoltamperometria (dreta) [76]	50
Figura 44. Representació dels quatre punts importants d'un ciclovoltamperograma [80]	51
Figura 45. Representació de la polarització en un cronopotenciograma	52
Figura 46. Estabilització de la intensitat després de la polarització [81]	53
Figura 47. Polarització en l'aplicació d'un valor d'intensitat positiva en una cronopotenciometria [76]	54

Figura 48. Càrrega i descàrrega d'un capacitor ideal de 3 F [76]	55
Figura 49. Esquema de composició del microscopi AFM (esquerra). Imatge d'anàlisi d'una mostra amb el microscopi AFM (dreta) [83]	56
Figura 50. Magnitud de deflexió del cantilever en funció de la distància entre la punta i la mostra [84]	57
Figura 51. Esquema de funcionament del microscopi SEM [89]	58
Figura 52. Evolució de la cavitat [87]	59
Figura 53. Representació esquemàtica del transductor [88]	60

1. Introducció

Per definició, un polímer és una molècula d'elevat pes molecular constituïda per unitats estructurals idèntiques (monòmers) repetides i unides entre si mitjançant enllaços covalents.

Els polímers es poden classificar segons el seu procés d'obtenció:

- Polímers naturals: Existeixen a la natura. Ho són les proteïnes, la cel·lulosa o el cautxú natural.
- Polímers semi sintètics: S'obtenen per transformació de polímers naturals. Per exemple, la nitro-cel·lulosa.
- Polímers sintètics: S'obtenen industrialment a partir dels seus monòmers. Hi trobem polímers comuns com el niló, el polietilè o el poliestirè.

A banda d'aquesta classificació, és adient establir-ne una de paral·lela segons el seu estat conductor: els polímers conductors i els no conductors.

Entre les diverses aplicacions dels polímers conductors que es coneixen es poden destacar les següents:

- Bateries orgàniques
- Sensors químics
- Díodes emissors de llum (LED)
- Dispositius fotoconductors i làsers
- Additius anticorrosius
- Membranes per la depuració d'aigua

Malgrat aquests avanços, les seves aplicacions considerades com a més innovadores i importants són les que es troben en el camp de la biotecnologia i la biomedicina. Destaquen el disseny de dispositius analítics amb interaccions selectives i específiques com ho són els músculs i els nervis artificials, els biosensors i els sistemes alliberadors de fàrmacs [1].

1.1. Antecedents històrics. L'inici dels polímers conductors

Molts dels polímers conductors coneguts i estudiats avui en dia, ja es coneixien anys enrere però en el seu estat no conductor. Posteriorment, es va descobrir que també podien tenir propietats de conductivitat elèctrica, d'entre altres interessants.

Per posar-ho en antecedents, es pot dir que el primer polímer conductor es va descobrir l'any 1835 anomenat polianilina o "negre d'anilina", però no va ser fins al 1862 que es va dur a terme el primer informe, el qual documentava un mètode electroquímic per a la determinació de petites quantitats d'anilina[2].

També l'any 1862, Letheby va experimentar que l'oxidació anòdica de l'anilina en una solució aquosa d'àcid sulfúric sobre un elèctrode de platí, formava un precipitat verd fosc [3], resultat que també s'obtenia amb una solució d'àcid clorhídric [4].

L'any 1888, Dennsted va publicar un treball sobre el polipirrol, però no va ser fins a l'any 1963 que es va adquirir més interès científic per estudiar la seva conductivitat elèctrica. Doncs no tan sols es va estudiar la polianilina, sinó que també es van dur a terme estudis sobre la polimerització química del pirrol (monòmer del polipirrol) a finals del segle XIX.

Vers l'any 1950, es va estudiar l'oxidació electroquímica de monòmers aromàtics que es van anomenar com: "preparacions electró-orgàniques" i/o "electró-oxidacions"[5].

L'any 1967 es van caracteritzar els polímers conductors que s'obtenen a partir del pirrol, tiofè i furà [6], i es va determinar la conductivitat elèctrica de la polianilina [7].

El 1968, dall'Olio va documentar l'electropolimerització del polipirrol, iniciant així la síntesi electroquímica de polímers conductors, que el va portar fins al "negre de pirrol", obtenint una conductivitat elèctrica de 8 S/cm [8].

Malgrat els avanços citats, fins a l'any 1973 els polímers encara eren popularment considerats com a bons aïllants. Aquell any, Wataka, Labes i Perlstein van descobrir que el polisulfurnitril $-(SN)_x-$, no només tenia propietats característiques dels semiconductors, tal com es creia, sinó que arribaven a comportar-se com a conductors metàl·lics. [9].

El 1977, Heeger i MacDiarmid van observar que la conductivitat elèctrica a temperatura ambient del polisulfurnitril augmentava 10 vegades després de l'oxidació amb brom (Br_2) [10]. Aquest fet va demostrar per primera vegada que l'addició d'impureses fa possible l'augment de la conductivitat elèctrica, mitjançant el dopat amb un acceptor d'electrons com el bromur. El descobriment del polisulfurnitril inorgànic es va produir de manera accidental l'any 1974, quan Sharikawa Hideki i

associats seus van ser testimonis de la formació d'una pel·lícula flexible i platejada quan sintetitzaven poliacetilè, com a producte d'un error experimental. L'any següent, al 1975, Heeger i MacDiarmid en col·laboració amb Hideki, van descobrir que dopant aquesta pel·lícula amb impureses de iode, el color platejat canviava a daurat i la conductivitat del material augmentava al voltant de 10^7 vegades [11]. Com a resultat d'aquest descobriment, va sorgir una nova generació de materials que podien combinar les propietats elèctriques dels metalls i els semiconductors amb els avantatges que ofereix el plàstic. Depenent de la concentració de l'agent dopant, el polímer podia ser convertit d'un aïllant a un semiconductor, o a un complet conductor. Els mateixos Heeger, MacDiarmid i Hideki van ser reconeguts amb el premi Nobel de química pel descobriment i desenvolupament dels polímers conductors l'any 2000.

Seguint amb la línia històrica dels polímers conductors, els experiments de Díaz i col·laboradors l'any 1979 amb negre de pirrol [12, 13] van determinar que electrogenerant en acetonitril com a dissolvent sobre elèctrodes de platí, s'arribava a obtenir valors de conductivitat de 100 S/cm.

L'any 1983, Genies i Bidan [14], van estudiar el mateix mecanisme de generació del polipirrol i van determinar que es tractava d'una dimerització de radicals.

Tres anys més tard, l'any 1986, Satoh i col·laboradors [15] van millorar les condicions de polimerització del polipirrol, fins a assolir conductivitats de 500 S/cm. Els seus estudis van concloure amb l'afirmació que existeix una concentració límit d'agent dopant en el polímer.

Per altra banda, MacDiarmid va presentar la polianilina com a un polímer conductor estable a l'aire l'any 1985. La polianilina va passar a ser, juntament amb el polipirrol i els politiofens, els polímers conductors més estudiats.

Ja l'any 1987, Ferraris i Skiles [16], van estudiar els polímers conductors obtinguts a partir de diferents monòmers d'anells de tres heterocicles.

Des del seu descobriment, els polímers basats en el poliacetilè, van ser considerats com un model de materials conductors, doncs convenientment dopats poden tenir una conductivitat superior als 80.000 S/cm, arribant així a ser quasi tant bons conductors com el coure metàl·lic (100.000 S/cm). No obstant això, aquests materials són fràgils enfront a esforços mecànics i si són exposats a condicions atmosfèriques, la seva conductivitat disminueix de manera progressiva.

Durant els últims anys, la investigació en aquest camp s'ha desenvolupat notablement i ha esdevingut en múltiples aplicacions importants, alhora que s'ha desenvolupat un nombre creixent de polímers conductors heterocíclics. Els primers polímers conductors no eren manipulables ni estables. Actualment disposem de polímers conductors solubles i, per tant, fàcilment processables com pols, fibres i pel·lícules.

1.2. Objectius del treball

Els objectius principals d'aquest estudi són els següents:

- Determinar un mètode pel dopat del poli(Clòrid de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè), o 1-Cl, el qual es tracta d'un dopant catiònic. A priori, la seva incorporació a la matriu de PEDOT és molt més difícil que en el cas d'un dopant aniònic.
- Verificar un mètode per obtenir solucions, o bé suspensions estables de l'1-Cl, de cara al dopat catiònic amb els seus cations en mostres de PEDOT, en la cel·la electrolítica.
- Generar electroquímicament, films de PEDOT pel mètode conegut i verificar la seva reducció aplicant tècniques electroquímiques. Determinant els paràmetres i les condicions de treball més adients per aquest procés de reducció.
- Verificar la incorporació de l'1-Cl a la matriu polimèrica reduïda, aplicant potencial de reducció i determinant els paràmetres i les condicions de treball més adients pel procés de nou dopat amb el catió de l'1-Cl.
- Comparar experimentalment, el dopat catiònic produït per la incorporació dels cations procedents de l'1-Cl en la matriu polimèrica del PEDOT des-dopat, amb el dopat catiònic d'un altre agent en la mateixa matriu polimèrica. Sent el cas del (TMA)Cl.
- Realitzar la caracterització de la resposta elèctrica del PEDOT dopat pels cations de l'1-Cl, emprant tècniques electroquímiques, així com també la seva caracterització micromorfològica per aplicació de microscòpies AFM i SEM. Es realitzarà la caracterització comparativa de la espècie oxidada convencional de PEDOT, de la espècie reduïda i de la espècie novament dopada amb 1-Cl.

1.3. Abast del treball

Aquest projecte té com a objectiu determinar un mètode de dopat catiònic per mitjà de la introducció dels cations procedents del poli(Clorur de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè), o 1-Cl. Per aconseguir-ho, primer és necessari determinar un mètode de desdopat, que produeixi la reducció del polímer.

Aquest estudi està efectuat amb la finalitat de ser continuat, establint així una línia d'investigació, que s'allargui i profunditzi en els dopats catiònics en la matriu del PEDOT. Especialment, en el dopat catiònic produït pel catió de la molècula de l'1-Cl, la qual es coneix que té propietats bactericides que poden ser de gran interès per aplicacions futures.

S'ha utilitzat un potenciostat-galvanostat per fer assajos electroquímics que han permès processar i caracteritzar elèctricament les mostres obtingudes. Així com assajos microscòpics que han permès estudiar la morfologia i topologia superficial de les mostres obtingudes per obtenir més informació sobre aquest tipus de dopats de polímers conductors.

2. FONAMENTS TEÒRICS

2.1. Polímers.

Els polímers són macromolècules formades per la unió repetida d'una o diverses molècules unides per enllaços covalents. El terme macromolècula fa referència al fet que els polímers són molècules molt grans, però és adient especificar que les macromolècules no requereixen estar formades per unitats de repetició per ser considerades com a tal. Aquest és un fet característic dels polímers.

Les molècules que es combinen per formar els polímers s'anomenen monòmers i les reaccions per les quals s'obtenen són les reaccions de polimerització. Quan es pren de partida un sol tipus de molècula es parla d'homopolimerització i s'obté un homopolímer. En canvi, quan les molècules que es repeteixen en la cadena són dues o més diferents, es tracta d'una copolimerització, partint d'un comonòmer i obtenint un copolímer.

Tot i que avui en dia existeixen molts tipus de síntesi, les reaccions de polimerització més comuns són, bàsicament, de dos tipus: les reaccions d'addició i les reaccions de condensació. Els polímers obtinguts en aquestes reaccions són, consegüentment coneguts com polímers d'addició i polímers de condensació. En els polímers d'addició, la unitat estructural de repetició té la mateixa composició que la del monòmer de partida. Com succeeix en la polimerització de polivinil clorur (PVC), format a partir d'un monòmer amb un doble enllaç carboni-carboni. Aquest doble enllaç es trenca perquè es produeixi la unió de monòmers per enllaços covalents per formar el polímer, tal com es mostra a la figura:



Figura 1. Mecanisme de polimerització del polivinil clorur [17]

En canvi, els polímers de condensació es formen a partir de monòmers polifuncionals per mitjà de diverses reaccions amb la possible eliminació d'alguna molècula petita com ho pot ser l'aigua. Per exemple, la formació de les poliamides per la reacció de diamides i d'àcids carboxílics, com mostra la figura [17]:

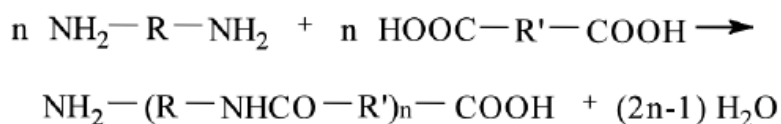


Figura 2. Mecanisme de formació de les poliamides [17]

R i R' són grups alifàtics (compostos orgànics constituïts per carboni i hidrogen que no tenen caràcter aromàtic) o aromàtics (compostos orgànics cíclics i conjugats que posseeixen una major estabilitat deguda a la deslocalització electrònica en els enllaços π). La unitat entre parèntesis que es repeteix “n” vegades en la cadena del polímer és la unitat de repetició. Com s’ha definit, la diferència entre la composició de la unitat de repetició i la composició del monòmer és l’equivalent a una molècula d’aigua, que es desprèn com a producte de la reacció.

Posteriorment, en aquest capítol es parlarà d’altres tipus de polimeritzacions, les quals estan lligades a la síntesi de polímers conductors com, per exemple, l’electropolimerització o polimerització electroquímica.

2.1.1. Estructura química dels polímers

s’ha explicat anteriorment, en els polímers la unió entre monòmers es realitza sempre per mitjà d’enllaços covalents, principalment entre àtoms de carboni.

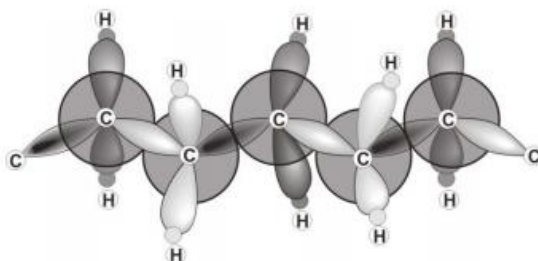


Figura 3. Enllaços entre àtoms de carboni [18]

Les forces causants de la cohesió entre cadenes diferents poden ser de naturalesa molt diversa i estan condicionades per les característiques dels àtoms i dels grups substituents de la cadena principal. La polaritat i el volum d’aquests àtoms afecten especialment a les forces de cohesió entre cadenes polimèriques, que alhora determinen característiques i propietats com la flexibilitat del material, la temperatura de fusió, la temperatura de transició vítria i la capacitat de cristallització, d’entre altres.

En el cas de les molècules senzilles no polars, les cadenes s’atrauen entre si per forces intramoleculares de tipus Van der Waals (dipol induït – dipol induït). En conseqüència, es parla d’un

material tou, amb una temperatura de fusió relativament baixa. En les molècules polars, les cadenes es mantenen unides per mitjà d'interaccions fortes de tipus dipol – dipol com a producte de l'atracció entre àtoms molt electronegatius (com ho pot ser l'àtom de clor) d'una molècula i els àtoms d'hidrogen d'una altra. Com a producte s'obté un polímer molt rígid. Les cadenes de molècules molt polars que contenen àtoms d'oxigen o nitrogen s'atrauen entre si per ponts d'hidrogen.

Generalment, quant més grans siguin les forces de cohesió entre les diferents cadenes, més rígid serà el polímer i més alt serà el seu punt de fusió en els polímers cristal·lins o la temperatura de reblaniment en els polímers no cristal·lins. Per exemple, en el cas de les poliamides, les forces de cohesió entre les molècules són el resultat d'una combinació d'enllaços per ponts d'hidrogen, forces dipol – dipol i forces intramoleculars de Van der Waals. En conseqüència, el polímer té una elevada temperatura de fusió [19].

L'estructura química dels copolímers és molt més complexa que la dels polímers. A l'estar formats per més d'un monòmer, poden variar en la seva composició i en la longitud de la seqüència de molècules, fet que condiciona les seves propietats.

2.1.2. Estructura física dels polímers

L'estructura física dels polímers explica, bàsicament, a la morfologia interior i superficial de la xarxa polimèrica i en defineix l'estat físic. Existeixen tres tipus d'estat: l'estat amorf (figura 4 a), l'estat cristal·lí (figura 4 c) i l'estat entremig, semi cristal·lí (figura 4 b). Aquests termes s'utilitzen per anomenar les regions del polímer segons el seu ordre. En estat sòlid alguns polímers són completament amorfs, mentre que altres són semi cristal·lins. Sovint s'utilitza el terme cristal·lí en lloc de semi cristal·lí, encara que cap polímer és completament cristal·lí. En la següent figura es pot apreciar de manera visual aquests conceptes:

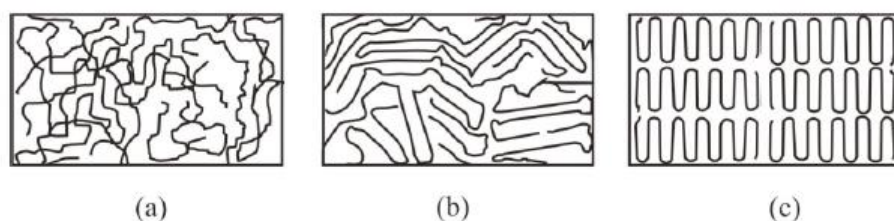


Figura 4. Tipus d'estats físics dels polímers. a) amorf; b) semicristal·lí; c) cristal·lí [20]

Els polímers amb capacitat de cristal·litzar són aquells que les seves molècules són químicament i geomètricament regulars en la seva estructura. Les irregularitats puntuals en la síntesi polimèrica, tals com les ramificacions de la cadena o la copolimerització d'una petita quantitat d'un altre monòmer, limiten la capacitat de cristal·lització del polímer.

2.2. Els enllaços covalents en molècules orgàniques.

Els enllaços covalents presents en les molècules orgàniques i, per extensió, en les estructures polimèriques, estan formats per enllaços senzills, dobles i triples entre dos àtoms, generalment de carboni. L'enllaç senzill està format per un enllaç sigma (σ), l'enllaç doble es constitueix d'un enllaç sigma i un enllaç pi (π), finalment, un enllaç triple consisteix en un enllaç sigma i dos enllaços pi.

2.2.1. L'enllaç sigma

L'enllaç sigma és un tipus d'enllaç covalent que es forma per hibridació d'orbitals atòmics. Es pot formar com a producte de la hibridació de dos orbitals s, un s i un p, o dos orbitals p que s'hibriden lateralment. És un dels enllaços més forts. La densitat electrònica es disposa de manera simètrica entre els nuclis dels àtoms, però succeeix diferent quan es tracta d'un enllaç sigma polar (entre dos àtoms de diferent electronegativitat), com es veu a la figura:

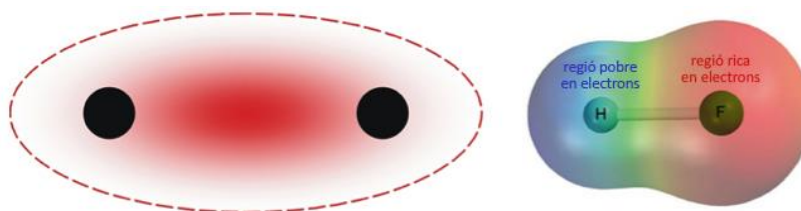


Figura 5. Enllaç sigma no polar (esquerra) i enllaç sigma polar (dreta) [21]

Segons els orbitals que s'hagin hibridat per formar l'enllaç sigma, aquest tipus d'enllaç es pot classificar en 3 diferents: enllaç sigma s (format per la hibridació de dos orbitals s), enllaç sigma sp (format per la hibridació d'un orbital s i un p) i enllaç sigma p, que s'obté quan es solapen dos orbitals p en sentit longitudinal.

D'acord amb la teoria dels orbitals moleculars, quan dos electrons formen un enllaç covalent, els seus orbitals atòmics es superposen, formant un orbital molecular que passa a dependre de dos o més nuclis de la molècula [22].

2.2.2. L'enllaç pi

L'enllaç pi (π) és també un enllaç covalent, format per la hibridació de dos orbitals atòmics p. Els orbitals d també poden participar en aquest tipus d'enllaç.

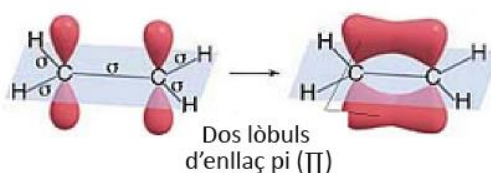


Figura 6. Dos orbitals p formant un enllaç pi [23]

Aquest tipus d'enllaç no és tan energètic com l'enllaç sigma, ja que els electrons que el formen estan més allunyats del nucli, per això la força d'atracció entre els electrons i el nucli és menor. Des del punt de vista de la mecànica quàntica, aquest fenomen es pot explicar pel menor grau de solapament dels orbitals p per formar l'enllaç pi, donada l'orientació en paral·lel d'aquests orbitals.

Per entendre millor els enllaços sigma i pi en l'enllaç covalent, primer s'ha d'entendre com s'hibriden en l'espai els orbitals atòmics s i p . Observant els orbitals s i p des d'un punt de vista tridimensional, es poden distingir tres orientacions espacials dels tres lòbuls de l'orbital p : $2p_x$, $2p_y$ i $2p_z$. Cadascun d'aquests lòbuls té dos electrons, fent un total de 6 electrons per l'orbital p .

L'àtom de carboni té 4 electrons de valència que es disposen de següent manera en aquests orbitals: $2s^2$, $2p_x^1$, $2p_y^1$, $2p_z^0$. Quan el carboni forma quatre enllaços (enllaços senzills), en realitat els orbitals s i p s'hibriden en l'espai, formant quatre orbitals sp^3 que es disposen naturalment en forma de tetraedre. Tots tenen la mateixa tendència per formar enllaços [24].

En el cas dels enllaços dobles entre dos àtoms de carboni, l'orbital s de cada carboni està hibridat només amb dos lòbuls de l'orbital p , deixant un lòbul lliure. D'aquesta manera, es formen 3 orbitals híbrids sp^2 i un orbital p que no s'hibrida. Un orbital híbrid sp^2 de cada carboni formen un enllaç sigma, mentre que els lòbuls restants de l'orbital p formen l'enllaç pi, formant d'aquesta manera l'enllaç doble.

Quan l'enllaç entre carbonis és triple, hi ha dos lòbuls de l'orbital p sense hibridar, mentre que l'orbital s i un lòbul de l'orbital p s'hibriden formant l'orbital sp . L'enllaç sigma es produeix entre els orbitals híbrids sp i els dos lòbuls restants de l'orbital p formen dos enllaços pi.

Quan un àtom de carboni forma dos dobles enllaços amb dos àtoms de carbonis diferents, aquest també pateix una hibridació sp de dos orbitals que conformen els enllaços sigma amb els altres dos carbonis. Mentre que un orbital p forma l'enllaç doble amb un carboni, i l'altre orbital p forma el doble enllaç amb l'altre carboni.

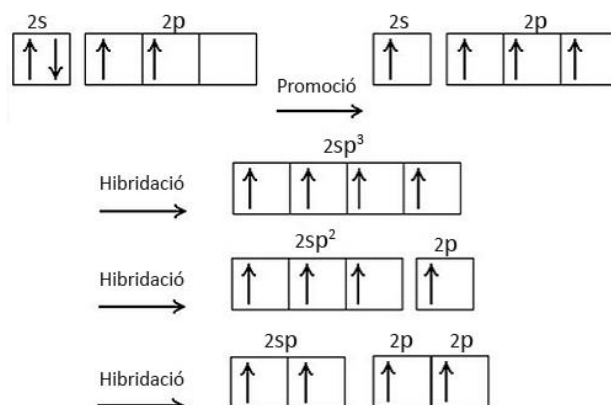


Figura 7. Hibridacions de l'àtom de carboni [24]

2.3. Monòmers heterocíclics.

Els compostos heterocíclics són estructures en forma d'anell que contenen, a part de carboni i hidrogen, almenys un àtom d'un altre element (heteroàtom) formant part de l'anell en lloc d'un carboni. Els monòmers heterocíclics més comuns són els d'anells de 5 i 6 àtoms, on un o més àtoms de carboni estan substituïts generalment per àtoms de nitrogen, oxigen o sofre. Aquests compostos són presents i molt comuns a la natura i són molt estables: llurs anells estan quasi lliures de tensió [25].

En canvi, parlem de compostos homocíclics quan els àtoms de l'anell són únicament àtoms de carboni com ho són el benzè o el ciclohexanol, d'entre altres compostos.

Els compostos heterocíclics poden ser alifàtics o aromàtics. Els compostos alifàtics, o no aromàtics, tenen les propietats físiques i químiques característiques del grup funcional que forma l'heteroàtom. [25], tal com exemplifica la figura 8:

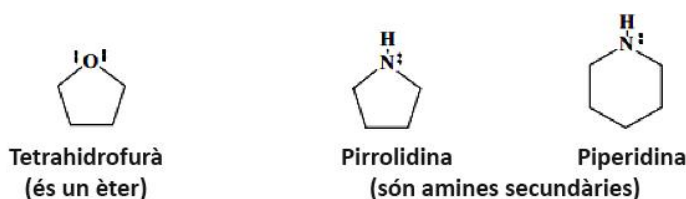


Figura 8. Compostos heterocíclics alifàtics [25]

Els compostos aromàtics són compostos orgànics cíclics conjugats que tenen una major estabilitat a causa de la deslocalització electrònica dels seus enllaços π (dobles enllaços). Per determinar aquesta característica s'utilitza la regla de Hückel, és a dir, el compost ha de tenir un total de $4n + 2$ electrons π a l'anell ($n = 0, 1, 2, \dots$), de manera que es tenen 2, 6, 10... electrons π .

En conseqüència, els compostos heterocíclics aromàtics també han de complir la regla de Hückel. En els heterocicles aromàtics, un orbital π de l'heteroàtom conté un o dos electrons no compartits (segons el cas) que se superposen amb els orbitals π dels àtoms de carboni, formant un núvol de 6 electrons π per damunt i per sota de l'anell. Per tant, els heteroàtoms presents en heterocicles de 5 àtoms a l'anell, tenen una hibridació sp^2 amb un parell d'electrons situats en l'orbital π per maximitzar el encavalcament amb els dos dobles enllaços carboni – carboni (àtoms de carboni també en estat d'hibridació sp^2) de manera que es tenen 6 electrons π [26], tal com es pot veure a la figura 9:

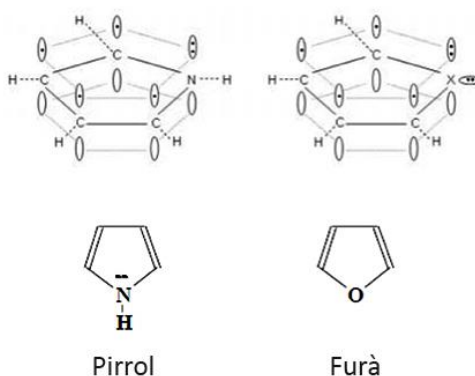


Figura 9. Heterocicles aromàtics [25]

En aquests compostos, formats per 5 àtoms a l'anell amb 6 electrons π , s'obté una quantitat mitjana d'electrons π en els àtoms de carboni superior a la que tenen els àtoms de carboni del benzè, que els correspon un electró π (6 àtoms de carboni per 6 electrons π). A aquests heterocicles se'ls anomena compostos aromàtics π excessius [25].

2.3.1. El tiofè

Dins del grup de compostos heterocíclics aromàtics de 5 àtoms a l'anell més comuns, es troben el pirrol, el tiofè i el furà, entre d'altres. El tiofè és el més important per aquest estudi, ja que a partir d'aquest compost heterocíclic es pot formar el monòmer heterocíclic EDOT (3,4-etilendioxitiofè): unitat del PEDOT - poli(3,4-etilendioxitiofè) -, el polímer objecte d'aquest estudi.

La fórmula química del tiofè és C_4H_4S , també es coneix amb altres noms com Tiofurà i Tiaciclopentadiè. A temperatura ambient es troba en estat líquid, incolor i emana una olor agradable. Es pot trobar en el petroli i la seva combustió completa produeix CO_2 , H_2O i SO_2 . Com s'ha esmentat, aquesta molècula presenta una estructura d'anell pla de 5 àtoms tal com es pot apreciar a la figura 10:

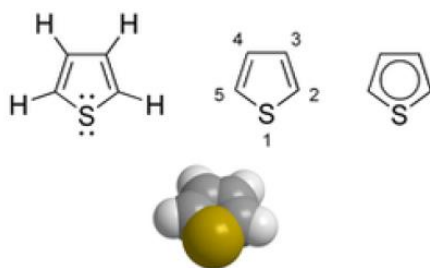


Figura 10. Representacions del tiofè [27]

El seu punt d'ebullició és de 84 °C i es pot trobar com a impuresa en el benzè comercial que s'obté a partir del quitrà d'hulla, fet que es va descobrir l'any 1882 [28]. Es sintetitza a partir de precursors de cadena oberta: consisteix a escalfar compostos dicarbonílics (posicions 1 i 4 de la cadena de la molècula de 4 carbonis) amb H_2S o fonts de sofre com el P_2S_3 o el P_3S_5 , tal com es mostra a la figura 11:

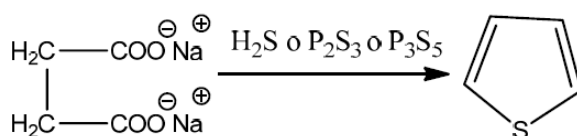


Figura 11. Mecanisme d'obtenció del tiofè a partir d'un compost dicarbonílic i fonts de sofre [28]

L'energia de conjugació molar del tiofè és de 29 kcal/mol. És una molècula amb gran estabilitat gràcies a la participació dels orbitals 3d de la configuració electrònica del sofre en el sistema enllaçant π . A més a més, el tiofè és estable davant de molts àcids, no obstant això, en presència d'àcids forts, com l'àcid sulfúric, fluorur d'hidrogen líquid i clorur d'alumini, es polimeritza. A escala mundial, es produeixen aproximadament dos milions de quilos per any, industrialment.

Els tiofens són molt utilitzats com a ingredients en productes agroquímics i en fàrmacs. L'anell del benzè d'un compost biològicament actiu pot ser, en moltes ocasions, reemplaçat per un tiofè sense que hi hagi pèrdues d'activitat biològica. Fet que s'observa en els fàrmacs antiinflamatoris [29].

2.4. PEDOT: poli(3,4-etilendioxitiofè)

Com s'ha esmentat anteriorment, el PEDOT –poli(3,4-etilendioxitiofè)– és el polímer conductor en el qual es basen les investigacions realitzades en aquest projecte. Durant els darrers anys, el PEDOT ha generat un gran interès en el camp de la investigació gràcies a les seves qualitats que són superiors

sobre les qualitats d'altres polímers conductors. Aquestes qualitats són la seva alta estabilitat, millor transmissió de la llum, capacitat de processament molt alta i la simplicitat de la seva producció [30].

A més a més, els poliheterocicles substituïts amb grups éter (-O-) i polièter, com el PEDOT, mostren propietats interessants que altres no tenen. Els politiofens alcoxisubstituïts (grup alquil unit a un àtom d'oxigen) tenen l'avantatge que es dopen amb més facilitat i, conseqüentment, posseeixen una major estabilitat en estat conductor a causa de la propietat alliberadora dels electrons del grup alcoxi [26].

El PEDOT s'obté a partir de la polimerització del monòmer heterocíclic EDOT (3,4-etilendioxitiofè), amb fórmula química $C_6H_6O_2S$. Aquest monòmer és un derivat del tiofè amb un menor potencial d'oxidació i està lliure d'enllaços α - β i β - β en el seu procés de polimerització [31]. El mecanisme de reacció estàndard de polimerització l'EDOT per formar el PEDOT és el següent:

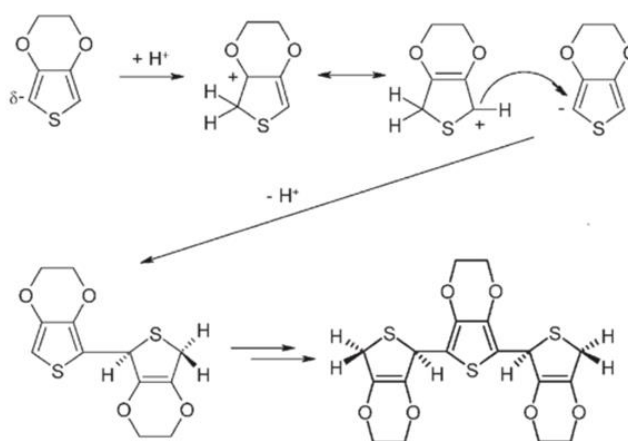


Figura 12. Mecanisme estàndard d'obtenció del PEDOT a partir d'EDOT [32]

L'EDOT presenta una estructura cíclica i està format per l'anell del tiofè amb un dioxetilè unit a les posicions 3 i 4 de l'anell. Aquesta unió permet la producció de polímers estables amb una gran conductivitat (de l'ordre d'entre 200 i 300 S/cm; valors de conductivitat abans del dopatge) [26]. A més a més, l'EDOT únicament pot ser polimeritzat en les posicions 2 i 5 de l'anell del tiofè, assegurant d'aquesta manera la formació d'una cadena lineal i estable. En la figura 13 es pot veure l'estructura química de l'EDOT i, per extensió, l'estructura química del PEDOT:

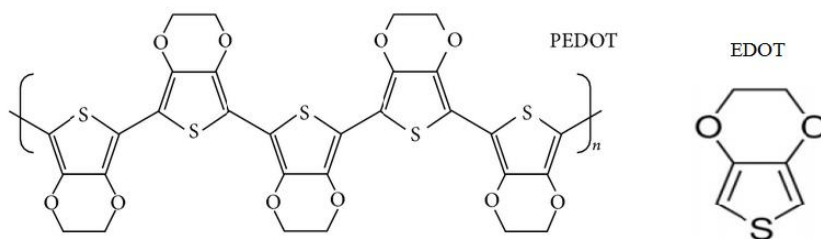


Figura 13. Representació de la molècula del PEDOT (esquerra) i de l'EDOT (dreta) [26]

La ruta sintètica que es segueix per obtenir l'EDOT a partir del tiofè com a reactiu de partida, es representa en la figura 14. La bromació del tiofè en totes les posicions, mitjançant el seu tractament amb brom en cloroform, permet obtenir el tetrabromotiofè [33], el qual pot ser deshalogenat (substitució de brom per hidrogen) selectivament en les seves posicions α (veïnals de l'àtom de sofre) fent-lo reaccionar amb Zn (zenc) en una mescla d'àcid acètic i aigua per obtenir el 3,4-dibromotiofè [34]. Posteriorment, els àtoms de brom del 3,4-dibromotiofè són reemplaçats per grups metoxi ($-\text{OCH}_3$) en un medi de metòxid sòdic/metanol i en presència de iodur potàssic i òxid de coure, per formar el 3,4-dimetoxitiofè. Finalment, el 3,4-dimetoxitiofè fa reaccionar amb l'etilenglicol o glicol, utilitzant toluè com a dissolvent i àcid *p*-toluensulfònic com a catalitzador per obtenir l'EDOT (3,4-etilendioxitiofè).

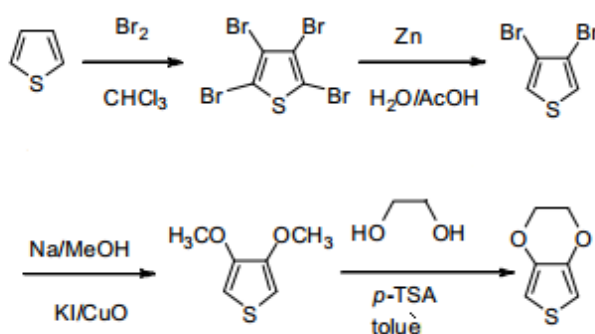


Figura 14. Ruta sintètica per obtenir EDOT a partir de tiofè [35]

El PEDOT es caracteritza per la seva solubilitat en medi aquós, pel caràcter hidrofòbic i per tenir certes propietats dels compostos iònics metàl·lics. Com s'ha esmentat, una altra de les seves característiques, molt important per aquest estudi, és la facilitat que ofereix a ser dopat amb compostos iònics. Aquest polímer destaca en el camp dels polímers conductors per damunt d'altres polímers per la seva conductivitat, capacitat específica i la seva electroactivitat. A més a més de tenir una alta estabilitat temporal [36].

A part de tots els estudis que es centren en els avantatges tecnològics i biomèdics que es poden obtenir amb la investigació del PEDOT en el seu estat conductor, també s'estudia

l'electropolimerització de precursors tricíclics, on l'EDOT es combina amb altres sistemes aromàtics que condueix a nous polímers conjugats amb propietats òptiques particularment interessants a causa del seu comportament electrocròmic [37].

2.5. Polímers conductors

Els polímers conductors, també anomenats metalls sintètics, són materials orgànics de cadenes llargues conjugades (enllaços dobles conjugats) obtinguts de forma sintètica mitjançant reaccions d'oxidació - reducció.

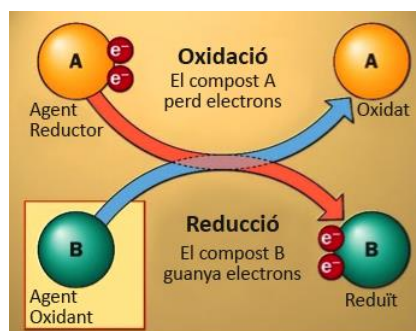


Figura 15. Reaccions redox (oxidació-reducció) [38]

Aquest tipus de polímers estan formats majoritàriament per àtoms de carboni i d'hidrogen. Com s'ha esmentat anteriorment, acostumen a incloure dins de la seva estructura un heteroàtom, generalment oxigen, nitrogen o sofre. Segons la naturalesa del polímer que es vol sintetitzar, hi ha diversos mètodes de polimerització.

Els polímers conductors es poden classificar en dues categories en funció de la manera en que condueixen el corrent elèctric: els polímers conductors extrínsecs i els polímers conductors intrínsecs.

Els polímers conductors extrínsecs (PCE) poden estar constituïts per una mescla de polímers conductors i no conductors, així com partícules metàl·liques en suspensió en la matriu polimèrica. Es componen, bàsicament, d'additius altament conductors, com metalls o grafit, incorporats en compostos polimèrics. D'aquesta manera, es milloren extrínsecament les propietats conductores del material.

Per altra banda, els polímers conductors intrínsecs (PCI) són els popularment coneguts com a polímers conductors. Les seves molècules són capaces de conduir l'electricitat, fet pel qual la conductivitat és una propietat intrínseca del material. Els més comuns són el polipirrol (i derivats), el politiofè (i derivats) i la polianilina (i derivats), que posseeixen àtoms de carboni en la cadena principal amb hibridació sp^2 . Aquesta hibridació permet que es creïn enllaços covalents entre els

àtoms de carboni de la cadena principal amb els de la cadena ramificada, quedant orbitals p no enllaçats que es superposen entre ells formant enllaços dobles entre els àtoms de carboni (C=C) alternats amb enllaços senzills de carboni (C-C). Aquesta alternança d'enllaços produeix cadenes conjugades, anteriorment esmentades, que permeten que el material sigui conductor [39]. Els tres grans grups diferenciats de polímers conductors intrínsecs són els polièns, els poliheterocicles i els poliaminoaromàtics [40].

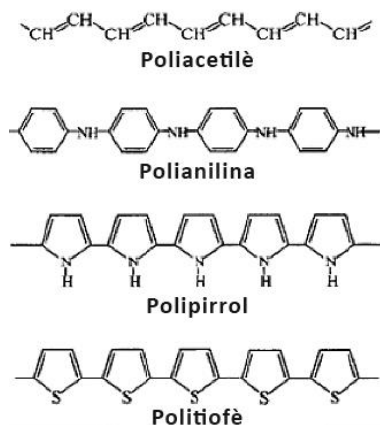


Figura 16. Tipus de polímers conductors intrínsecs [40]

Un dels requisits necessaris perquè un polímer sigui conductor és que ha de tenir certa similitud amb algunes característiques dels metalls. Així mateix, ha de tenir electrons amb gran llibertat de moviment i no estar desplaçats cap als nuclis atòmics [26].

A l'extrem d'un dels dobles enllaços presents en un polímer s'obté un radical catió, el qual genera una inestabilitat considerable. Si s'aconsegueix formar un nou catió, es genera un catió més estable que l'anterior. A grans trets, d'aquesta manera és com s'aconsegueix el flux d'electrons presents en els polímers conductors. Tanmateix, els materials tenen tendència a ser neutres (principi d'electroneutralitat), per aquest motiu és necessari compensar les càrregues positives generades. El procés d'oxidació del polímer és el responsable de l'aparició de les càrregues positives i té lloc a través d'una reacció electroquímica [41]. Aquestes càrregues són compensades amb la incorporació d'un anió procedent d'un electròlit.

2.5.1. Estructura química dels polímers conductors

Com s'ha explicat, l'estructura química dels polímers conductors consisteix en llargues cadenes constituïdes principalment per àtoms de carboni i hidrogen, encara que poden incloure heteroàtoms. Les cadenes presenten conjugació, és a dir, alternança entre enllaços senzills i dobles. L'exemple més senzill per explicar visualment aquest concepte és el poliacetilè:

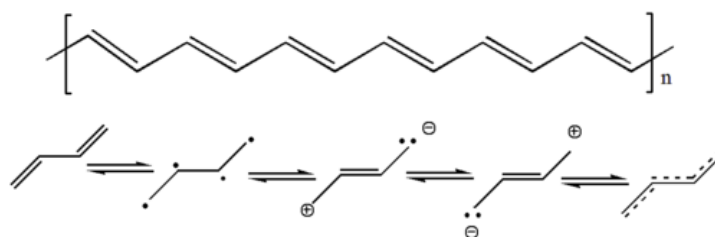


Figura 17. Conjugació i deslocalització electrònica del poliacetilè

El fet que l'estructura presenti aquesta alternança d'enllaços senzills i dobles, permet que tingui la propietat fonamental de posseir orbitals moleculars pi distribuïts per tota la cadena, de manera que un electró situat en aquests nivells es trobaria molt deslocalitzat. Segons la teoria d'orbitals moleculars, les molècules tendeixen a l'estat més estable. Els electrons pi es troben deslocalitzats al llarg de la cadena polimèrica ja que aquesta conformació correspon a la més estable. Els enllaços dobles estan conjugats i provoquen un comportament diferent dels electrons presents en ells, en comparació als enllaços dobles aïllats.

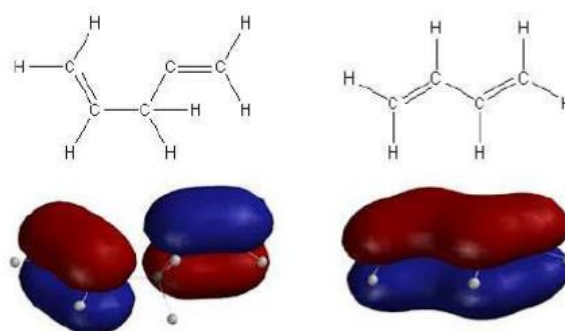


Figura 18. Representacions de fixació (esquerra) i deslocalització (dreta) dels electrons pi [42]

En la figura anterior es pot apreciar com en el primer cas, en què una possible conjugació queda trencada per un carboni intermedi amb hibridació sp^3 dels seus orbitals, la deslocalització d'electrons pi no pot existir. Mentre que en el segon cas, on hi ha alternança d'enllaços senzills i dobles, existeix la deslocalització dels electrons pi i, per tant, existeix conjugació dels seus enllaços dobles.

A causa de la deslocalització dels electrons pi, si s'estudia la distribució de la densitat d'electrons, s'observa com aquests es troben distribuïts uniformement al llarg de la cadena i, es pot dir, que tots els enllaços són iguals. Com s'ha esmentat, un electró situat en aquests nivells està molt deslocalitzat i té una gran llibertat de moviment. No obstant això, la presència d'enllaços conjugats no és suficient perquè un polímer sigui un bon conductor. Per aconseguir-ho és necessari extreure electrons dels enllaços (o afegir-los) creant una descompensació de les càrregues de la molècula i alterar-la per mitjà de la introducció d'un agent dopant que neutralitzi aquestes càrregues [40].

2.5.2. Aplicacions

Els polímers conductors tenen propietats òptiques i elèctriques similars a la dels metalls i semiconductors inorgànics, a més a més, tenen l'avantatge de tenir atractives propietats típiques dels polímers convencionals, com la facilitat d'obtenció (síntesis) i de processament. Aquesta combinació de propietats pròpies dels polímers conductors permet que existeixi un gran nombre d'aplicacions: emmagatzematge d'energia, electrocatàlisi, electroquímica orgànica, bioelectroquímica, fotoelectroquímica, electroanàlisi, sensors i biosensors, pantalles electrocròmiques, tecnologies de microsisemes, dispositius electrònics (supercapacitors, bateries, LEDs...), detecció de microones, protecció contra corrosió, membranes depuradores d'aigua, etc.

L'aplicació d'aquests polímers en l'àmbit biotecnològic, es va iniciar a través del descobriment de la capacitat que tenen d'interaccionar amb moltes molècules biològiques. A més a més, molts polímers conductors presenten certs avantatges importants com la biocompatibilitat i la capacitat de transferència de càrrega a partir d'una reacció bioquímica. Aquestes característiques els fan hàbils per aplicacions com biosensors, teixits orgànics, sistemes d'alliberació de fàrmacs o plataformes biològicament actives [43]. Un aspecte que és clau per la creació d'aquest tipus d'aplicacions és la integració del component electrònic i els components de reconeixement biològic [44].

El potencial futur dels polímers conductors com a materials amb aplicacions biomèdiques i biotecnològiques és molt gran, i està avalada per la contínua inversió en la investigació i el desenvolupament d'aquests. En general, aquests compostos es classifiquen dins del grup dels anomenats "nous materials", nom que indica que el seu grau d'utilització encara no és suficientment important com per ser comercialitzats a escala industrial [2].

2.6. Síntesis de polímers conductors

En general, els polímers conductors s'obtenen fàcilment per síntesis química o electroquímica. Els processos de polimerització es poden classificar en tres grups [45]:

- Polimerització química oxidativa.
- Polimerització electroquímica.
- Polimerització catalitzada per metalls de transició.

En el mètode clàssic de polimerització química oxidativa, s'utilitzen agents oxidants tals com el clorur o el tiosilat de ferro (III), així com un àcid de Lewis (espècie que accepta electrons) com a catalitzador. No obstant això, el mecanisme detallat pel qual succeeix la polimerització no està clar. El major inconvenient d'aquest mètode és la seva tendència a formar productes insolubles, de baix pes

molecular i d'estereoquímica (distribució geomètrica de la molècula en l'espai) irregular [2]. Aquests problemes es poden evitar utilitzant substàncies com l'àcid poliestirè sulfònic, el qual també actua com a dopant del polímer resultant de la reacció [46].

Quan es fa passar un corrent elèctric per un dispositiu constituït per dos elèctrodes (ànode i càtode) i una dissolució elèctricament conductora, s'observa un procés electroquímic caracteritzat per una reacció química d'oxidació-reducció. Segons succeeixi la reacció, poden resultar dues situacions:

- 1) Guany d'electrons en el càtode i deposició dels compostos oxidats en l'ànode.
- 2) Guany d'electrons i adherència dels compostos reduïts en el càtode.

Quan els compostos polimèrics es generen depositant-se en els elèctrodes, el procés es coneix amb el nom d'electropolimerització o polimerització electroquímica [2]. El PEDOT també es pot obtenir per polimerització electroquímica d'EDOT, com s'ha efectuat en aquest estudi, en una solució amb dissolvents com l'acetonitril [47] i amb un electròlit com ho és el perclorat de liti [48].

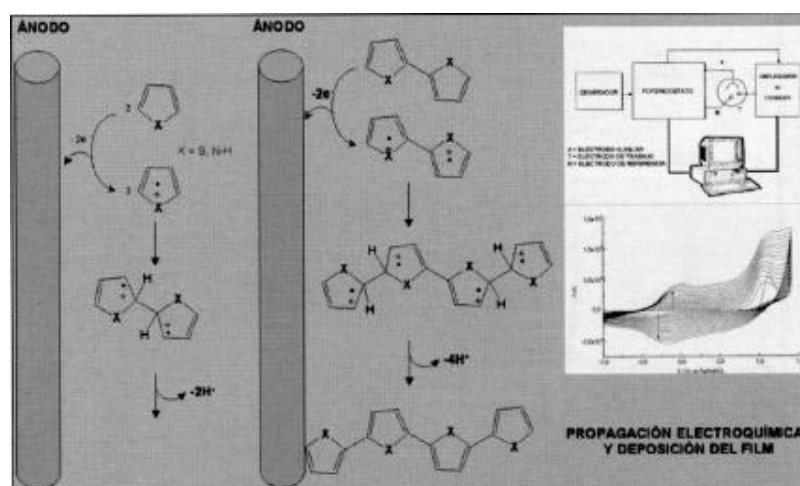


Figura 19. Esquema d'electropolimerització d'un heterocicle aromàtic [2]

La síntesi electroquímica és el mètode que habitualment s'utilitza per a la preparació dels polímers conductors heterocíclics i aromàtics. L'avantatge d'aquest mètode rau en què s'obté directament el material conductor, és a dir, el polímer en la seva forma dopada [2]. Per altra banda, com que el film polimèric es forma en un elèctrode, es pot controlar la polimerització i, simultàniament, realitzar els estudis electroquímics que siguin precisos. A més a més, controlant la càrrega de deposició i el temps del pas de corrent elèctric a través del sistema, es poden obtenir pel·lícules (films) polimèriques de diferents gruixos.

Finalment, molts polímers conductors s'obtenen per mitjà d'una reacció d'acoblament entre els monòmers en la seva forma organometàl·lica en presència d'un catalitzador (polimerització catalitzada per metalls de transició). Aquest mètode s'utilitza extensament per la preparació de

politiofens [49], en particular en la polimerització de monòmers amb grups laterals solubles. A més a més, aquesta metodologia de síntesi permet controlar la regularitat estereoquímica per mitjà de catalitzadors, fet que no és possible en cap altre mètode de polimerització [2].

2.6.1. Polimerització electroquímica o electropolimerització

En aquest estudi s'ha emprat l'electropolimerització com a mètode de síntesi i en aquest subapartat s'explica el mecanisme de reacció que segueix aquest procés.

Els monòmers aromàtics poden produir pel·lícules de polímers, oxidades i electroactives a molt baixos potencials positius, menors de 2,1 V, sent compostos susceptibles de la substitució de l'electròfil (espècies dopants) presents en ells.

Com s'ha explicat, el procés d'electropolimerització compren el pas d'un flux de corrent elèctric (anòdic) entre dos elèctrodes constituïts per dos plaques metàl·liques (contraelèctrode i elèctrode de treball) a través d'una dissolució que conté un dissolvent, l'electròlit i el monòmer. El flux de corrent elèctric dóna lloc a la generació d'una pel·lícula polimèrica sobre l'elèctrode de treball (ànode). Aquesta pel·lícula polimèrica es caracteritza per tenir conductivitat elèctrica, la qual és intrínseca a les cadenes polimèriques.

L'electropolimerització es considera un procés ràpid, ja que pocs segons després d'aplicar el pas del flux de corrent al sistema i d'iniciar-se la polimerització, l'elèctrode de treball queda recobert, sobre la part submergida en la solució, d'una pel·lícula, o film, que segons l'espècie pot ser d'una gamma de colors compresa entre el negre i el verd, sent aquest el polímer conductor resultant [50]. En el cas d'aquest estudi, el color del film obtingut en la síntesi del PEDOT ha sigut blau fosc.

L'aplicació del procés d'electropolimerització sobre el sistema descrit, pot iniciar les següents reaccions:

- 1) Formació d'una capa d'òxids sobre el metall (depenent si s'utilitza aigua com a dissolvent, o si el mateix dissolvent conté aigua residual)
- 2) Oxidació del monòmer sobre el metall, o metall-cap a d'òxids
- 3) Oxidació del dissolvent
- 4) Oxidació de l'electròlit

Si el procés produeix una polimerització que recobreixi l'elèctrode, la naturalesa química del mateix canvia passats uns segons de l'inici de la polimerització, passant de comportar-se com un elèctrode metàl·lic a un elèctrode polimèric. A partir d'aquest moment, la formació d'una capa d'òxids i l'oxidació de l'electròlit tenen lloc a diferents potencials dels inicials. Aleshores, apareixen dos noves

interfases: metall-polímer i polímer en creixement-dissolució. Després es produeixen dos noves reaccions[26,51]:

- 5) Oxidació del polímer
- 6) Degradació del polímer

Aquestes reaccions es produeixen paral·lelament al procés global de polimerització que es du a terme en dues etapes: iniciació i nucleació de la fase polimèrica.

Per a què es produeixi la polimerització anòdica, inicialment és necessari que es generi sobre l'elèctrode radicals catiònics. La formació dels mateixos en la superfície de l'elèctrode està descrita segons la reacció:



On: M=monòmer; $M \cdot^+$ = radical-catiò monomèric.

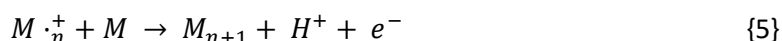
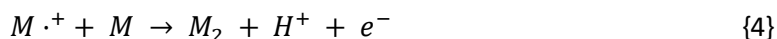
Quan aquests cations són generats a partir del monòmer, s'obté una electroiniciació directa. En canvi, quan els radicals catiònics inicials són generats a partir d'altres molècules (dissolvent o anions), s'obté una electroiniciació indirecta [29].

Seguidament, el procés continua amb la nucleació de la fase polimèrica. Un cop generats els radicals catiònics monomèrics, succeeix la polimerització que es produeix per dos mecanismes:

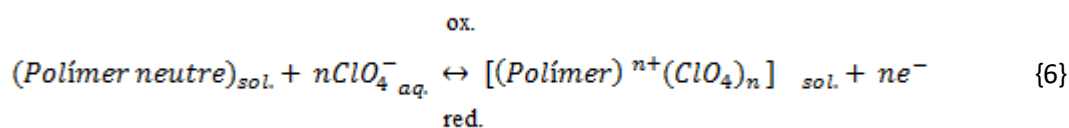
- Policondensació de radicals catiònics:



- Reacció del radical catiònic amb el monòmer:



Paral·lelament, durant la formació del polímer es du a terme un procés d'oxidació polimèrica. El potencial d'oxidació del polímer és menor que el potencial de polimerització. L'oxidació del polímer pot descriure's per una reacció en estat sòlid amb intercanvi de ions des de la solució i electrons des del metall:



En aquest estudi, després de procedir a l'electropolimerització definida anteriorment, s'ha provocat la reducció del polímer, ja format, amb l'objectiu de retirar els anions perclorat (procés de desdopat) presents en la zona làbil (el concepte de labilitat s'ha explicat en el capítol 5. *Mètode experimental*, on s'hi ha aprofundit). Amb l'objectiu d'introduir posteriorment, també per reducció del polímer, un agent dopant (nou procés de dopat) catiònic, per caracteritzar elèctricament i morfològicament el polímer amb aquest tipus de dopat. S'ha escollit aquest procés perquè l'electrogeneració de polímers conductors mitjançant la reducció del polímer amb cations com a agent dopant, és un mètode que no és efectiu en l'actualitat. En conseqüència, s'efectua el procés descrit per introduir un dopant catiònic al polímer format per oxidació [52].

2.7. Processos redox en polímers conductors

Els processos d'oxidació i reducció en films de polímers conductors, són reaccions en estat sòlid que poden ser controlades electroquímicament. Aquests processos són responsables de les seves propietats d'interès tecnològic: Canvis en la conductivitat, capacitat d'emmagatzematge de càrrega, propietats electrocròmiques, etc.

Quan un polímer electroactiu, introduït en una dissolució electrolítica, se sotmet a un potencial elèctric adient s'oxida (o es redueix) fins a arribar a un estat d'equilibri passat un cert temps. Aquest estat està caracteritzat per un determinat grau d'oxidació, el qual està definit per la quantitat de càrrega elèctrica que el film ha sigut capaç d'emmagatzemar. Amb l'aplicació d'aquest potencial es produeixen canvis importants en l'estat d'oxidació del film: aquest augmenta si el nou potencial és més anòdic que l'inicial (es produeix una oxidació), o disminueix en el cas contrari (hi ha reducció del polímer).

En el procés d'oxidació es produeix una transferència d'electrons des del polímer cap a l'elèctrode [53]. Així, el polímer guanya càrregues positives distribuïdes al llarg de les cadenes que el formen. Per satisfer el principi d'electroneutralitat, s'ha de produir l'entrada de contraions des de la dissolució (en aquest cas anions) fins als centres positius, a través del film, en un procés conegut com dopat electroquímic. Aquest fenomen és reversible: durant la reducció es transfereixen electrons des de l'elèctrode fins a les cadenes del polímer, reduint les càrregues positives presents en les cadenes polimèriques, i els anions que formaven part de la matriu polimèrica són expulsats cap a la dissolució.

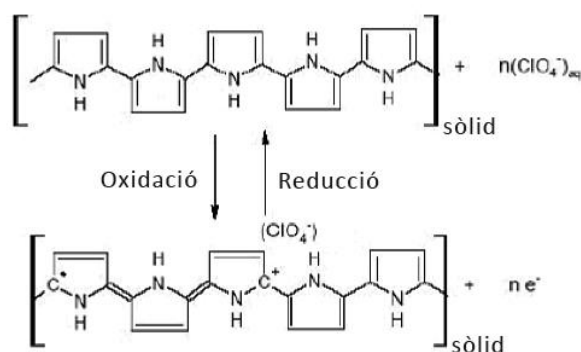


Figura 20. Reacció redox en el dopat tipus p del polipirrol[42]

Durant el procés de dopat aniònic (oxidació), la presència de càrregues positives al llarg de les cadenes provoca la seva repulsió, fet que afavoreix l'obertura de l'estructura i la creació de forats. Aquest fenomen està afavorit per la penetració d'anions procedents de la dissolució, que poden ser molt voluminosos, ja que sovint estan solvatats [54].

Durant el procés de reducció o desdopat també esdevenen fenòmens de relaxació estructural que no afecten la cinètica del procés en la mateixa mesura que el procés d'oxidació. Aquest fet és degut que l'oxidació requereix una obertura de l'estructura que permeti l'entrada dels contraions a l'interior del film. Contràriament, durant la reducció s'expulsen els contraions a la dissolució, fet que no ofereix dificultat.

Quan s'efectua un procés de reducció posterior al desdopat, s'efectua un procés de nou dopatge. Ara, en forçar la reducció del polímer, aquest guanya electrons (es redueix) i els contraions que s'introdueixen al film són cations, efectuant-se així, un procés de dopat catiònic d'un polímer conductor. Aquests cations reemplacen els anions expulsats de la capa làbil del polímer en el procés de desdopat previ, i les característiques de conducció del polímer es veuen modificades en relació a les inicials.

Com s'ha esmentat en l'apartat anterior, aquest és, a grans trets, el procés que segueix aquest estudi per aconseguir el dopatge catiònic del PEDOT.

2.8. Conductivitat elèctrica

La conductivitat elèctrica (σ) d'un material, és la mesura de la capacitat d'aquest per deixar circular l'electricitat a través d'ell. Depèn de l'estructura atòmica i molecular de la substància que defineix el material. És a dir, depèn de la concentració de portadors de càrrega i de la velocitat amb la qual es

poden moure pel material [55]. La unitat escollida pel SI (Sistema internacional) és el S/m (Siemens/metre), essent S (Siemens) igual a Ω^{-1} (Ohms^{-1}).

Com defineix la llei d'Ohm, quan s'aplica una determinada diferència de potencial a un material conductor, es transmet, a través d'ell, una determinada corrent elèctrica (I), mesurada en Amperes (A), que és directament proporcional al voltatge aplicat (V), mesurat en volts (v) i inversament proporcional a la resistència elèctrica del material (R), mesurada en Ω (ohms). De manera que es pot definir la següent igualtat:

$$I = \frac{V}{R} \quad (1)$$

La intensitat de corrent elèctric (I), és la velocitat de flux de càrrega elèctrica, dq/dt , que circula a través del conductor, on dq és la càrrega elèctrica que passa a través d'una secció transversal, d'àrea (A), en el temps dt .

D'aquesta manera, com major sigui la intensitat del corrent mesurat, major serà la conductivitat del material i, anàlogament, serà menor la seva resistència elèctrica (oposició al pas del flux d'electrons a través del material).

La resistència (R) es mesura aplicant un voltatge conegut a través d'un cos resistor i mesurant valor de corrent elèctric que circula a través d'ell. La inversa de la resistència ($1/R$) s'anomena conductància (G), mesurada en S (Siemens) o en Ω^{-1} (Ohms^{-1}), i es defineix com la capacitat d'un material per transmetre el corrent elèctric entre dos punts específics.

En un material que compleixi la llei d'ohm, la resistència és directament proporcional a la longitud de la mostra i inversament proporcional a l'àrea transversal:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{A} \quad (2)$$

On ρ és la resistivitat específica del material, mesurada en $\Omega \cdot \text{m}$ (a vegades en $\Omega \cdot \text{cm}$). La seva inversa és la conductivitat específica del material ($\sigma = 1/\rho$), mesurada en S/m (a vegades en S/cm).

De manera anàloga, en dissolucions aquoses, la resistència és directament proporcional a la distància entre elèctrodes (l) i inversament proporcional a la seva àrea (A). En un electròlit, la capacitat per transmetre el corrent elèctric depèn de la quantitat de ions dissolts en el mateix, la càrrega i la mobilitat dels ions i la viscositat del medi en el qual es troben dissolts. Aquests ions són els responsables del transport dels electrons des d'un elèctrode fins a l'altre.

En general, el flux d'electricitat a través d'un conductor és degut a un transport d'electrons. Segons la manera de dur-se a terme aquest transport, els conductors elèctrics poden ser de dos tipus: conductors metàl·lics o electrònics i conductors iònics o electrolítics [56].

En funció de la resistivitat d'un material al pas del corrent elèctric, aquest pot classificar-se en aïllants, semiconductors i conductors. La figura 21 mostra aquesta classificació en funció del valor de la conductivitat del material, incloent-hi els materials orgànics dopats com ho són els polímers conductors.

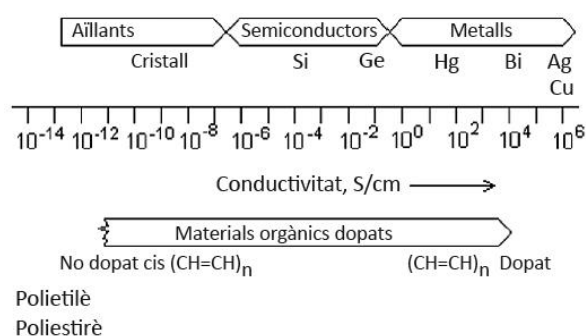


Figura 21. Escala de valors de conductivitat corresponent a cada tipus de material [57]

2.8.1. Teoria de bandes

És la teoria segons la qual es descriu l'estructura electrònica d'un material com una estructura formada per bandes electròniques o, simplement, una estructura de bandes d'energia. Aquestes bandes són estats discrets d'energia pels quals es mouen els electrons en la conducció de l'electricitat. Es basa en el fet que en una molècula, els orbitals atòmics se solapen produint un nombre discret d'orbitals moleculars.

Quan una gran quantitat d'àtoms s'uneixen per formar una molècula, el nombre d'orbitals és tan gran i la diferència d'energia entre cadascun d'ells és tan petita, que es pot considerar com si els nivells d'energia conjunta formessin bandes contínues. Més que no pas nivells discrets d'energia com succeeix en els àtoms que estan aïllats. No obstant això, a causa de que alguns intervals d'energia no contenen orbitals, independentment del nombre d'àtoms agregats, es creen certes fissures energètiques entre les diferents bandes.

Aquestes bandes tenen limitada la seva capacitat per ser ocupades per electrons malgrat que també poden estar buides. Existeixen dos tipus de bandes que determinen la conducció elèctrica d'un material:

- La banda de valència (BV): Està ocupada pels electrons de valència dels àtoms, és a dir, aquells electrons que es troben en l'última capa o nivell energètic dels àtoms. Els electrons de valència són els que formen enllaços entre àtoms.
- La banda de conducció (BC): Està ocupada pels electrons lliures, és a dir, aquells que s'han deslligat dels seus àtoms i poden moure's fàcilment. Aquests electrons són els responsables de conduir el corrent elèctric. En conseqüència, perquè un material sigui bon conductor, ha de tenir electrons en la banda de conducció. Quan aquesta banda està buida, el material es comporta com un aïllant.

Entre la banda de valència i la banda de conducció existeix una zona anomenada banda prohibida o gap, que separa ambdues bandes i en la qual no poden trobar-se electrons [58].

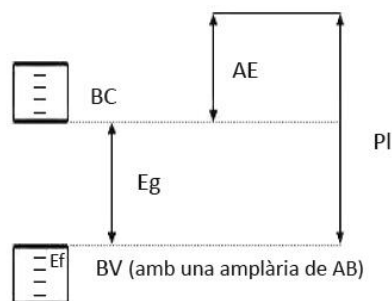


Figura 22. Representació de les bandes de valència i de conducció [42]

On BC: banda de conducció; BV: banda de valència; AE: afinitat electrònica; PI: potencial de ionització; AE: amplada de la banda de valència; Ef: energia de Fermi; Eg: energia del gap.

La conductivitat d'un material depèn de la facilitat que tinguin els electrons per passar de la capa de valència a la de conducció, serà major com menys energia necessitin per canviar de banda. Un material conductor ha de tenir les bandes de valència i conducció parcialment ocupades per electrons. Així, la conducció no es durà a terme en aquelles bandes que estiguin completament plenes ni completament buides.

En aquesta línia, un altre factor que és determinant perquè un material pugui conduir l'electricitat, sigui un semiconductor o un aïllant, és l'amplitud (en termes energètics) de la banda prohibida. Aquesta banda (o salt energètic) no existeix en els metalls pel fet que les seves bandes de valència i de conducció es troben superposades, per aquest motiu són bons conductors de l'electricitat. Aquest salt energètic també es coneix amb el nom de BAND-GAP i es defineix com la quantitat d'energia necessària per passar un electró de la banda de valència a la banda de conducció.

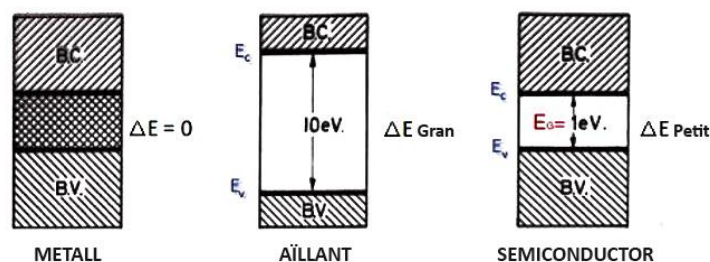


Figura 23. Tipus de BAND-GAP segons la capacitat de conducció dels materials [59]

On ΔE és l'energia del GAP o de la BAND-GAP.

Conseqüentment, els polímers en estat no conductor són generalment aïllants ja que la BAND-GAP és massa ampla i això impedeix el salt d'electrons d'una banda a l'altra. Amb el dopatge passen a comportar-se com a semiconductors elèctrics i la BAND-GAP es redueix de manera que és suficientment petita per deixar passar parcialment els electrons d'una banda a l'altra.

2.8.2. Efecte del dopatge

Els polímers conductors es distingeixen dels aïllants gràcies a la presència d'agents dopants introduïts durant els processos redox. Aquests influeixen en la variació d'electrons en les diferents bandes. Els polímers poden ser dopats per mitjà de l'addició de petites quantitats de certs ions en l'estructura que modifiquen les seves propietats físiques. Aquests ions són els coneguts agents dopants, provenen de l'electròlit emprat en la síntesi del polímer o en els processos redox del mateix i, segons si el polímer guanya (reducció) o perd electrons (oxidació), s'introdueixen aquests ions en forma de contraions per satisfer el principi d'electroneutralitat i contrarestar la càrrega del polímer. A més a més, aquests contraions són imprescindibles per permetre la conducció de l'electricitat a través dels polímers, com s'explica posteriorment en l'apartat 2.8.4. *Conductivitat microscòpica. Transport de càrrega.*

En general, l'addició d'impureses en els materials que modifiquen i determinen el seu comportament elèctric, és coneguda com un procés de dopat extrínsec. Es distingeixen dos tipus de dopatges: els tipus p i els tipus n [40].

En els dopatges tipus p, s'extreuen els electrons de la banda de valència de manera que la molècula queda carregada positivament. En canvi, en els dopatges tipus n s'agreguen electrons a la banda de conducció, fet que deixa la molècula carregada negativament. Aquests dopatges condueixen a la generació d'estats energètics discrets addicionals entre les bandes de valència i de conducció, fet que facilita el trànsit d'electrons entre bandes, tal com es pot observar en la figura 24.

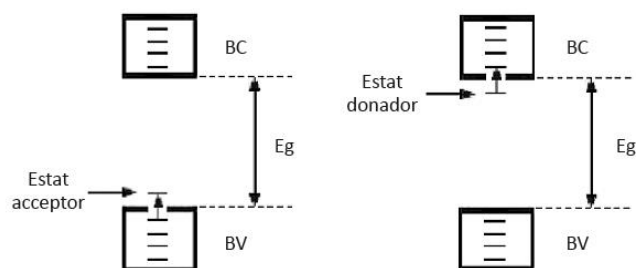


Figura 24. Generació d'estats addicionals entre les bandes [42]

En el cas del dopatge tipus p es crea un estat acceptor d'electrons de la banda de valència, mentre que en el dopatge tipus n es crea un estat donador d'electrons cap a la banda de conducció.

En la figura 25 es pot veure la comparació entre les bandes de materials metàl·lics (conductors), semiconductors tipus p i n, i aïllants.

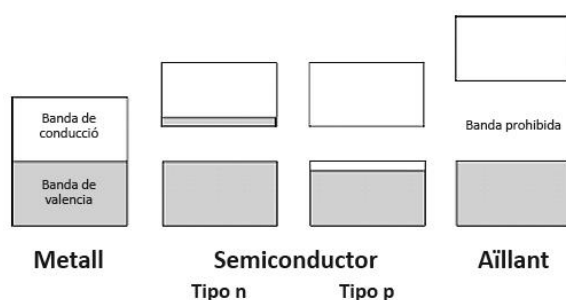


Figura 25. Tipus de bandes, incloent semiconductors dopats [42]

En el cas dels polímers conductors, l'addició d'electrons o la pèrdua d'aquests no és un fenomen provocat per l'addició d'un agent dopant, com succeeix en altres materials, sinó per l'efecte de la reducció o de l'oxidació del polímer. En aquest cas, l'agent dopant actua com a contraió de les càrregues presents en les cadenes del polímer, produïdes pels processos redox, complint així, el principi d'electroneutralitat.

Així doncs, un dopatge tipus p d'un polímer, on aquest perd electrons per efecte de l'oxidació, provoca l'addició d'anions procedents de l'agent dopant (electròlit). Per contra, quan el polímer guanya electrons per efecte de la reducció d'aquest, es produeix un dopatge tipus n i s'introdueixen cations procedents de l'agent dopant.

Per efecte d'aquests processos redox, apareixen "illes" de càrrega que poden ser de tres tipus diferents i tenen una importància vital per la conducció de l'electricitat a través dels polímers: els solitons, els polarons i els bipolarons [60].

Els polímers conductors conjugats que tenen anells aromàtics no formen solitons, però sí polarons (radical catiònic) i/o bipolarons (un parell de polarons amb spins oposats). Els polarons es mouen com una unitat al llarg de les cadenes polimèriques i són responsables de la conductivitat en polímers.

2.8.3. Polarons i bipolarons

En un polímer, al crear-se un portador de càrrega, per dopat químic o electroquímic, es genera un desequilibri al lloc on s'ha format. S'observa que en un polímer (figura 26 A), al ser oxidat (pèrdua d'un electró) s'origina segons la formació d'un catió (càrrega positiva) i un radical (electró desaparellat i, per tant, la desaparició de l'enllaç pi (figura 26 B). Fet que provoca que la longitud de l'enllaç entre els dos àtoms de carboni implicats augmenti. A més a més, al quedar aquests àtoms sense les seves capes de valència plenes són molt inestables i, en conseqüència, la molècula reorganitza els seus enllaços en cerca d'una major estabilitat (figura 26 C). Així es forma un polaró positiu, com es veu a la figura 26.

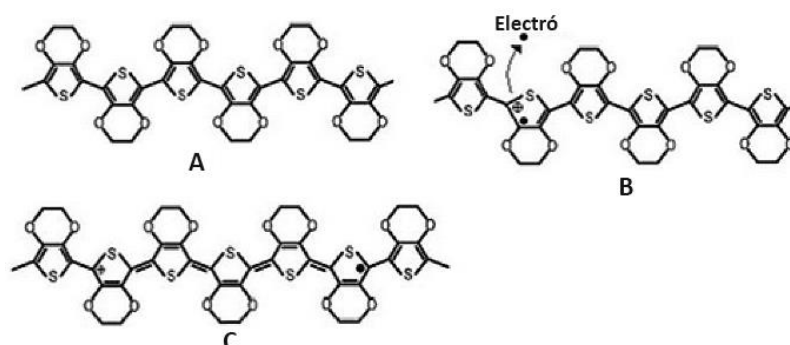


Figura 26. Formació d'un polaró positiu en una cadena de PEDOT [61]

Aquest polaró pot ser novament oxidat retirant l'electró del radical, fet que genera un dicatió, el qual rep el nom de bipolaró positiu. Quan el polímer té un alt nivell de dopatge, abans de formar-se dos polarons aïllats en una mateixa cadena polimèrica, es formen, donat que és més fàcil treure-li l'electró a un radical, el qual és inestable, que a un àtom que es trobi establement enllaçat i amb la seva última capa electrònica plena [62]. En la figura 27 es pot veure la formació d'un bipolaró positiu en una cadena de PEDOT a partir del polímer neutre.

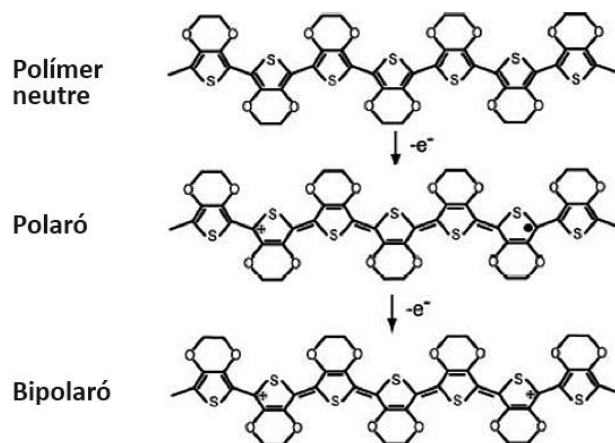


Figura 27. Formació d'un polaró positiu i un bipolaró positiu en una cadena de PEDOT [61]

Aquest és el procés de formació de polarons i bipolarons en un dopatge de tipus p on hi ha pèrdua d'electrons des del polímer cap a l'elèctrode. En la figura 28 es poden veure representades l'evolució de les bandes de valència i de conducció en aquest tipus de dopatge.

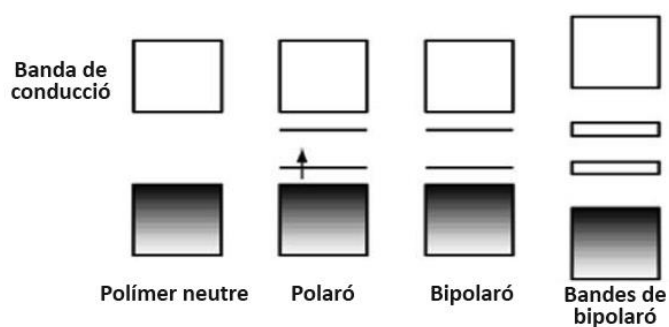


Figura 28. Bandes de polímer neutre, polaró positiu i bipolaró positiu [61]

De manera anàloga, en un dopatge tipus n, el polímer és portador de càrregues negatives com a conseqüència de la reducció del material, ja que aquest, guanya electrons. S'obté un polímer conductor amb un tipus de portador de càrrega anomenat polaró negatiu, el qual està format per un anió unit a un radical mitjançant una nova configuració dels enllaços. Havent reduït una vegada el polímer, aquest polaró pot ser novament reduït afegint un electró al radical. Així doncs, es genera un dianió, el qual rep el nom de bipolaró negatiu. Aquest és el procediment produït en aquest estudi per la introducció del contraió (catió) procedent de l'1-Cl com a agent dopant catiònic per mitjà de la reducció del polímer.

En la figura 29 es mostra l'evolució de les bandes de valència i de conducció en la formació de polarons negatius i bipolarons negatius a partir del polímer neutre en estat no conductor.

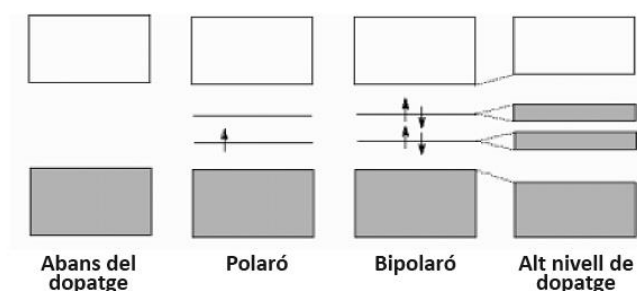


Figura 29. Bandes de polímer neutre, polaró negatiu i bipolaró negatiu [63]

2.8.4. Conductivitat microscòpica. Transport de càrrega

Com s'ha explicat anteriorment, la conducció elèctrica és un fenomen de transport en el qual la càrrega elèctrica (en forma d'electrons o ions), es mou a través del sistema. Segons es dugui a terme aquest transport, es pot classificar el material d'un sistema en:

- Conductors metàl·lics o electrònics sense transport de matèria.
- Conductors iònics o electrolítics amb transport de matèria.

Des del punt de vista microscòpic, la conductivitat depèn de la densitat de portadors de càrrega n (nombre d'electrons) i de la velocitat amb la qual poden moure's a través del material μ_e (mobilitat de l'electró). Es pot escriure la següent igualtat [64]:

$$\sigma = n \cdot \mu_e \cdot e \quad (3)$$

On e és la càrrega d'un electró.

L'anterior expressió s'amplia en el cas dels materials semiconductors. Cal afegir-hi un terme extra degut a l'existència de portadors de càrrega positiva, anomenades també cations o forats, resultant l'expressió:

$$\sigma = n \cdot \mu_e \cdot e + p \cdot \mu_p \cdot h \quad (4)$$

On p és el nombre de forats, h és el valor de la seva càrrega i μ_p és la seva mobilitat. La denominació de forats fa referència al fet que són càrregues positives que poden ser "omplertes" amb electrons, com una esfera que encaixa en un forat, passant de forat en forat (mobilitat d'electrons).

En un dopatge tipus p els responsables del transport de càrrega són, majoritàriament, els forats, sent $p \gg n$. Per tant, l'anterior equació es pot simplificar de la següent manera:

$$\sigma = p \cdot \mu_p \cdot h \quad (5)$$

No obstant, en els polímers conductors la conductivitat varia amb la temperatura, ja que si aquesta s'incrementa, també s'incrementa el nombre de posicions que poden conduir l'electricitat, ja que es pot fer hopping fins a estats localitzats més allunyats o més energètics degut a que amb la temperatura s'augmenta l'energia. Així doncs, una partícula subatòmica pot traslladar-se mitjançant l'efecte túnel (tunneling) a majors distàncies [65]. Aquest efecte és assistit per fonons (vibracions de l'estructura del material). Aquests conceptes es poden veure representats en la figura 30.

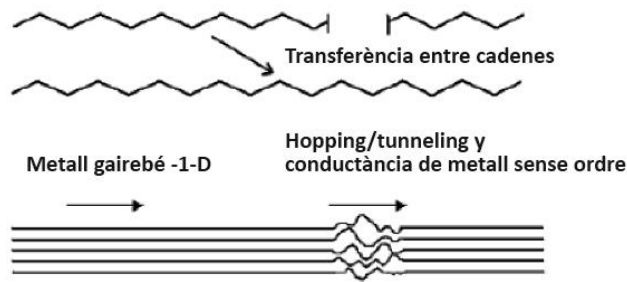


Figura 30. Transferència de càrrega. Hopping/tunneling [42]

La dependència que té la conductivitat en els semiconductors orgànics $\sigma(T)$ amb respecte a la temperatura, està definida per l'equació següent:

$$\sigma(T) = \sigma_0(T) e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+d}}} \quad \text{essent} \quad T_0 = \frac{e^2}{\epsilon L} \quad (6)$$

On $\sigma_0(T)$ és un factor dependent de la temperatura, T_0 és la temperatura de referència, e és la càrrega de l'electró, L és la distància de localització de l'electró, ϵ és la constant dielèctrica i d és la dimensió del salt, essent $d=1$ per a polímers conductors dopats com el PEDOT [66].

Aquest model de transport de càrrega es caracteritza per que el moviment dels portadors s'efectua mitjançant la teoria de bandes, dels polarons i bipolarons formats, intramolecularment, però mitjançant el hopping (salts quàntics) intermolecularment.

Per il·lustrar el moviment de càrregues en els polímers conductors, s'ha utilitzat la molècula del PEDOT, com és d'interès en aquest estudi (veure figura 31).

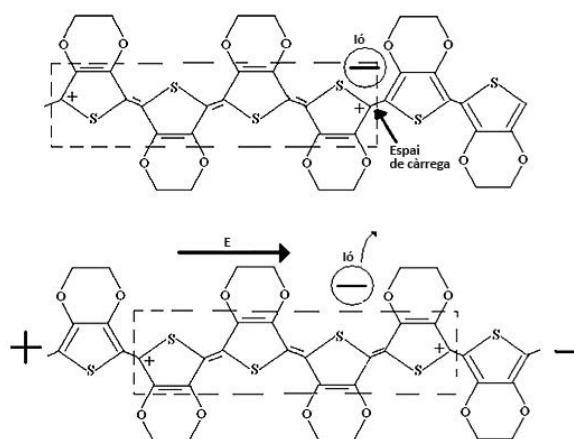


Figura 31. Transport de càrrega intramolecular del PEDOT [66]

En la figura 31 s'observa una cadena d'aquest polímer, la qual ha estat doblement oxidada i, per tant, els seus portadors de càrrega són bipolarons positius. Aquests, al ser sotmesos a un camp elèctric, es mouen en la direcció del mateix, com un paquet que altera la posició d'un enllaç simple i un doble, com si es moguessin al llarg de la cadena principal. Per entendre aquest mecanisme, s'ha de tenir present que els semiconductors orgànics segons Daniel James Ulinski [67], mantenen l'electroneutralitat mitjançant ions que ocupen els espais de càrrega i, per tant, si l'espai de càrrega (enllaç simple) està ocupat, aquest no pot participar en la conducció degut que l'ió no permet que l'enllaç simple es converteixi en un enllaç doble, fet indispensable ja que per produir el moviment del bipolaró s'han d'intercanviar els enllaços. Però quan s'aplica un voltatge, el polímer és reduït en un extrem (s'introdueixen electrons), fet que retira l'ió de l'espai de la càrrega i el bipolaró es mou al llarg de la cadena impulsat pel camp elèctric.

Aquest és el moviment d'un portador de càrrega intramolecularment. Però aquests portadors de càrregues, han de traslladar-se entre molècules amb la finalitat de tenir una mostra macroscòpica conductora o semiconductora, fet que duen a terme mitjançant l'anomenat hopping, el qual es mostra a la figura 32.

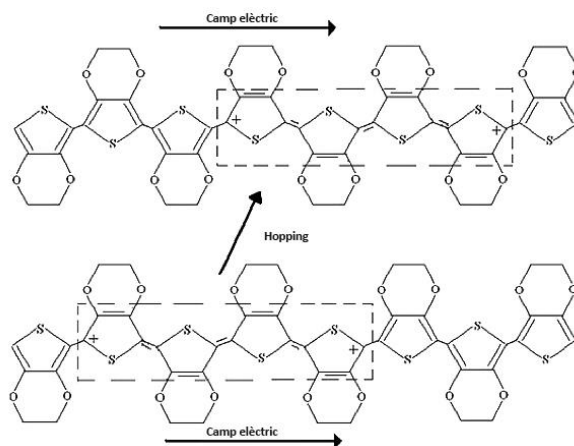


Figura 32. Hopping entre cadenes de PEDOT [66]

Per definició, el hopping és el procés pel qual es traslladen portadors de càrrega des d'un lloc de menor energia a un de major energia per mitjà de l'efecte tunneling o efecte túnel. Els electrons estimulats per un camp elèctric es mouen per les cadenes d'extrem a extrem, al trobar-se amb una barrera energètica de major potencial, reboten i formen ones estacionàries (fonons) que tenen un cert nivell d'energia [75]. L'energia dels fonons es transmet als portadors de càrrega, de manera que aquests arriben a tenir l'energia suficient per traslladar-se des de llocs d'origen, d'energia inferior, als que es traslladen per efecte tunneling, travessant les barreres de potencial entre molècules.

L'efecte tunneling va ser proposat per primera vegada per George Gamow a principis del segle XX [65] i es basa en el principi d'incertesa de Heisenberg i en l'equació d'ona d'Schrödinger, la qual preveu que una partícula subatòmica dins d'un pou de potencial o fora d'ell, sempre i quant la barrera sigui finita, té una probabilitat (encara que petita) de trobar-se per fora o d'entrar al pou, travessant les seves parets, com si fes un túnel, d'aquí el nom d'efecte túnel.

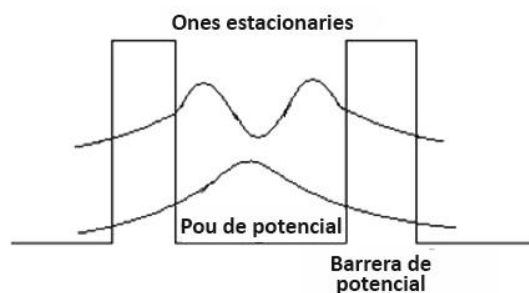


Figura 33. Ones estacionàries entre barreres de potencial [68]

Com s'ha explicat, en aquest efecte, l'energia transmesa pels fonons als portadors de càrrega és indispensable. Abans que s'apliqui un camp elèctric, no existirà moviment de càrregues i no succeirà un xoc entre un portador de càrrega i una barrera de potencial que separa una molècula o zona amb

una energia inferior a l'energia d'un dels nivells d'energia discrets d'una altra molècula o zona (figura 34 A) i, per tant, no es podrà produir el seu trasllat per l'efecte túnel. Al aplicar un camp elèctric a un material, igual que en els semiconductors orgànics, els nivells d'energia i la diferència d'energia entre les dos zones esmentades disminueixen però encara no coincideixen (figura 34 B). Amb el moviment del portador de càrrega i l'absorció dels fonons resultants dels xocs amb la barrera de potencial, aquest iguala l'energia de la molècula veïna, fet que li permet traslladar-se per hopping (efecte tunneling assistit per fonons) (figura 34 C).

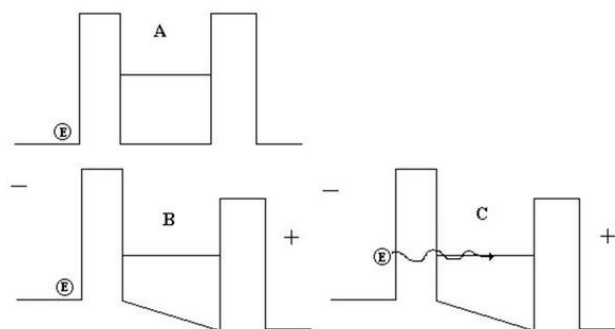


Figura 34. Tunneling assistit per fonons [68]

El mecanisme de l'efecte túnel assistit per fotons, o hopping (salts quàntics), va ser originalment proposat per Conwell y Mott en els semiconductors inorgànics [69]. Posteriorment, s'ha pogut estudiar de manera anàloga en els polímers conductors, on els portadors de càrrega no són els electrons sinó els bipolarons. En aquest efecte, els contraions de l'espècie dopant actuen com a ponts entre cadenes permetent que una càrrega pugui traslladar-se a majors distàncies.

El fet que existeixi la possibilitat del mecanisme tunneling per efecte del dopant, provoca que la longitud de conjugació no tingui importància respecte la capacitat de conducció. Fet que explica perquè és possible que els oligòmers dopats puguin tenir conductivitats de la mateixa magnitud que els polímers conductors [42].

2.9. 1-Cl: Poli(Clòrid de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè)

El Poli(Clòrid de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè, anomenat també com 1-Cl, és l'electròlit oligomèric amb el qual s'ha estudiat el dopat catiònic efectuat en aquest estudi, i en el qual es centra. Un oligòmer es defineix com una molècula formada per unitats estructurals que es concatenen en un nombre moderat, en canvi, quan el nombre d'unitats és elevat, es parla d'un polímer.

El catió d'aquesta molècula és capaç d'entrar en la cadena polimèrica quant aquesta s'està reduint, havent expulsat prèviament els anions presents en la capa làbil del film polimèric (desdopat) que entraven en l'estructura i feien la funció d'espècie dopant en la síntesi per oxidació del monòmer utilitzat.

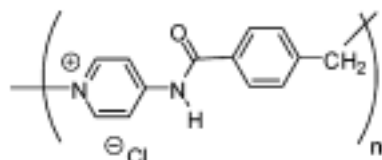


Figura 35. Molècula de 1-Cl [70]

La síntesi d'aquest electròlit oligomèric es pot obtenir a partir de la reacció entre la 4-aminopiridina i el cloro 4-(clorometil)benzoïl en presència de trietilamina i dicloroetilè, com mostra el següent mecanisme de reacció:

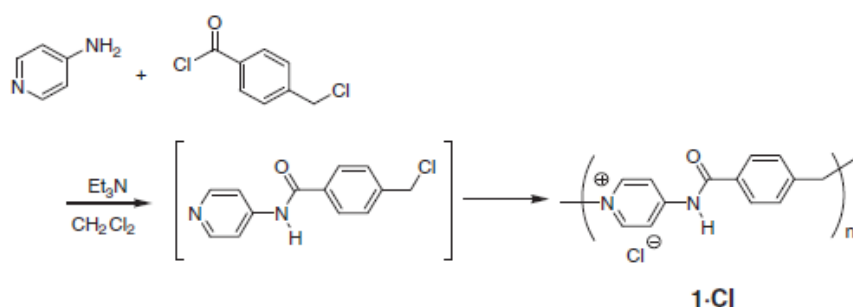


Figura 36. Mecanisme d'obtenció del poli(Clorur de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè) [71]

Per poder formar la cadena oligomèrica, el clor trenca l'enllaç amb l'àtom de carboni per poder-se enllaçar amb altres molècules formant la cadena, i la unitat oligomèrica passa a tenir un enllaç iònic entre l'àtom de nitrogen de la piridina i l'àtom de clor.

La conformació de la xarxa oligomèrica d'aquesta molècula amb el dissolvent utilitzat depèn de molts factors: els ponts d'hidrogen, els enllaços pi, les forces de Van der Waals, les interaccions de transferència de càrrega i les forces electrostàtiques [72, 73].

No obstant, aquest compost és insoluble en tots els dissolvents que es poden emprar en les tècniques electrolítiques, en tots menys en l'aigua. Tot i que presenta un inconvenient: En contacte amb l'aigua, durant molt de temps (setmanes), s'hi dissol en forma de gel [74]. El fet de no tenir una dissolució totalment líquida i homogènia, impedeix dur a terme assaigs electroquímics on el transport de càrrega amb els fenòmens de difusió és un element bàsic.

Taula 1. Dissolvents que poden dissoldre l'1-Cl [71]

Solvent (ϵ) ^b		1 · Cl							
<i>1a</i>		<i>4a</i>		<i>4b</i>		<i>5a</i>		<i>5c</i>	
H ₂ O (78.4)	G	DMF (36.7)	I	DME (7.20)	I	Acetone (20.6)	I	CHCl ₃ (4.81)	I
	G		—		—		—		—
MeOH (32.7)	I	DMSO (46.5)	I	Anisole (4.33)	I	AN (35.9)	I	Cl-Bz (5.62)	I
	—		—		—		—		—
EtOH (24.6)	I	DMA (37.8)	I			PC (64.9)	I		
	—		—						

Per aconseguir dissolucions d'1-Cl en aigua desionitzada, la concentració d'aquest no pot superar el 0,01 mols/l. Per a concentracions superiors, no s'ha trobat cap mètode que pugui aconseguir obtenir una dissolució líquida i homogènia. Tanmateix, en concentracions tant petites aplicar mètodes com l'agitació i la calefacció no és suficient, ja que no es dissol. Per aquest motiu, és necessari recórrer a la sonicació de la dissolució i, posteriorment, aplicar agitació i calefacció fins aconseguir l'estat de dissolució òptim. El mètode de la sonicació s'ha explicat en el següent capítol.

Quan aquest electròlit es troba dissolt en aigua, el clor present en la seva molècula es posiciona entre un hidrogen de la molècula de l'aigua i l'hidrogen del grup amina de l'1-Cl, contribuint a formar un pont entre les dues molècules d'hidrogen que l'envolten, obtenint la següent estructura solvatada (veure figura 37):

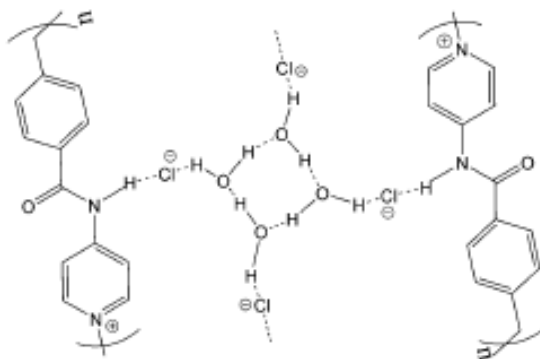


Figura 37. Interacció de la molècula de l'1-Cl amb les molècules d'aigua [74]

No obstant això, en presència d'un camp elèctric, la molècula es ionitza podent transportar-se per difusió dins la solució en la direcció del camp elèctric.

Un aspecte molt important d'aquest compost, és que la molècula del seu catió on s'hi troben els anells posseeix cert caràcter bactericida. Fet que el fa molt atractiu per a investigacions de sistemes alliberadors de fàrmacs, estudis biomèdics, nous biosensors, etc.

3. TÈCNIQUES EXPERIMENTALS

Les tècniques experimentals utilitzades per al desenvolupament d'aquest estudi, es basen en les tècniques electroquímiques. Aquestes estudien la relació entre l'aplicació d'un corrent elèctric i les reaccions i canvis que poden produir en les substàncies. És per això, que la síntesi i caracterització dels polímers conductors estan lligades a aquest tipus de tècniques. No obstant això, existeixen altres mètodes (òptics, mecànics i tèrmics) essencials per caracteritzar un polímer. Particularment, en aquest estudi són d'especial interès algunes tècniques microscòpiques, com també ho és una tècnica de dissolució degut que la dissolució d'1-Cl en aigua desionitzada és impossible d'obtenir per mitjà d'agitació i calefacció, únicament.

3.1. Cel·la electroquímica

Per poder electrogenerar el polímer i aplicar les tècniques electroquímiques anteriorment anomenades, és necessari preparar una cel·la electroquímica. Existeixen dos tipus de cel·les electroquímiques: les cel·les electrolítiques i les cel·les galvàniques.

- Cel·la electrolítica: Es necessita una font externa d'energia elèctrica per produir reaccions redox no espontànies.
- Cel·la galvànica: Emmagatzemen energia química. Les reaccions en els elèctrodes succeeixen de manera espontània i produeixen un flux d'electrons des del càtode fins l'ànode a través un circuit extern conductor.

3.1.1. Cel·la electrolítica

La cel·la electrolítica, com s'ha explicat, és aquella en la que la intensitat o el potencial aplicat provoca que es produeixin reaccions redox no espontànies ($\Delta G > 0$). Al contrari que les cel·les galvàniques, converteixen l'energia elèctrica en energia química. La cel·la és un recipient de vidre tancat amb cinc boques i doble paret per permetre la termostatització (control de temperatura del sistema). La termostatització només és necessària en aquells sistemes on la síntesi es vol produir en un rang de temperatures molt específic.

Les mesures es realitzen sense presència d'oxigen (excepte en mesures airejades com en les de corrosió) ja que és electroactiu i pot interferir en l'interval de potencial d'interès per la mesura. Per evitar-ho, es fa passar un flux de gas (bombolleig a molt baixa pressió) inert (nitrogen, argó...) que

saturi la dissolució i desplaçi l'oxigen de la dissolució. Aquest flux s'aplica durant un temps previ a la mesura que dependrà del volum de la dissolució [75].

El pas de gas inert es pot fer de manera constant, fent-lo passar per dins de la dissolució abans de la mesura i per damunt de la dissolució (no a través) de manera constant durant la mesura, un cop desoxigenada la dissolució (figura 38 a). Aquest procediment implica l'ús de molt volum de gas inert en cada mesura, de manera que es proposa un procediment, també vàlid, a mode d'estalvi d'aquest gas. Primer es desoxigena la dissolució sense deixar cap obertura de la cel·la destapada, de manera que el nitrogen present es manté dins la dissolució i l'oxigen queda desplaçat fora d'aquesta (figura 38 b1). Seguidament es tanca la cel·la al buit impedit l'intercanvi de fluids gasosos amb l'ambient (figura 38 b2), de manera que no s'ha d'utilitzar més volum de gas inert i l'oxigen ambiental no pot entrar al sistema.

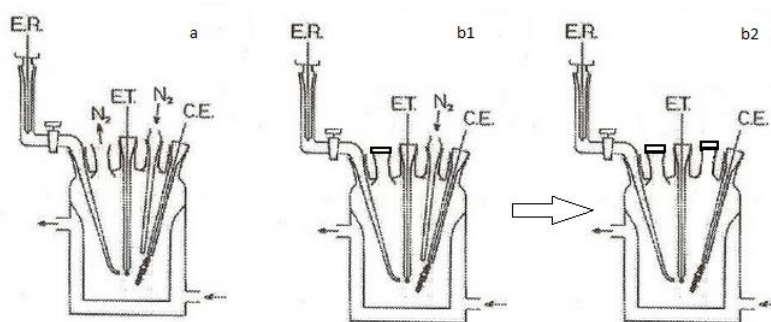


Figura 38. Posicions del material de treball a la cel·la [75]

En les boques restants s'hi introdueixen: l'electrode de referència (ER), l'electrode de treball (ET) i el contraelectrode (CE). La formació i oxidació del polímer té lloc en l'electrode de treball, on s'obté ja en estat dopat [2].

Les cel·les electroquímiques es regeixen per la llei de Faraday [75]. Aquesta defineix que, de manera general, la quantitat de substància depositada o descarregada en un electrode és directament proporcional a la quantitat d'electricitat que ha circulat:

$$I = \frac{Q}{t} \quad (7)$$

On: I és la intensitat de corrent elèctric en A (ampers), Q és la càrrega total del número de mols d'electrons implicats en el procés redox en C (coulombs) i t és el temps d'aplicació del corrent elèctric en s (segons).

D'aquesta manera:

$$Q = (\text{mols electrons redox}) \cdot (\text{càrrega un mol d'electrons}) = n \cdot F \quad (8)$$

On F és la constant de faraday:

$$F = N_A \cdot e = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \approx 96.500 \text{ C/mol} \quad (9)$$

N_A és el número d'Avogadro en partícules/mol, i e és la càrrega d'un electró en C/electró(partícula).

3.1.2. Potenciostat

El flux elèctric que provoca les reaccions redox no espontànies que es donen a dins de la cel·la, és aportat per un potenciostat. El tipus de flux que aquest aplica, és programable en funció del tipus de mesura que es vol fer.

El potencial de l'elèctrode de treball s'aplica d'acord al potencial que es manté constant, és a dir, al potencial de l'elèctrode de referència. No obstant, la diferència de potencial realment aplicada als elèctrodes (elèctrode de treball i contraelèctrode) no és únicament la tensió de l'electròlisi, ja que hi ha una caiguda òhmica en la cel·la, compresa entre aquests dos elèctrodes:

$$V = \Delta E + R \cdot I \quad (10)$$

La intensitat, al ser variable com a conseqüència de la reacció electroquímica, no permet assegurar el control del potencial de l'elèctrode de treball. Per aquesta raó s'utilitza un muntatge potenciostàtic, el qual comporta l'ús dels tres elèctrodes (ET, CE i ER). L'elèctrode de referència s'utilitza per conèixer el valor del potencial de l'elèctrode de treball, sense circular corrent elèctric per ell, pel que la caiguda òhmica entre aquests dos elèctrodes és nul·la. La diferència de potencial entre l'elèctrode de treball i el de referència s'estabilitza automàticament pel potenciostat, el qual imposa la diferència de potencial entre l'elèctrode de treball i el contraelèctrode perquè això sigui possible.

La diferència de potencial que s'ha d'imposar entre aquests elèctrodes es fixa per l'acció d'un potenciòmetre helicoïdal. Aquesta diferència de potencial ΔE , anomenada tensió de consigna, és comparada periòdicament amb la diferència de potencial que existeix realment entre els elèctrodes (ET i CE). La desigualtat entre els dos valors comparats és amplificada i, actuant sobre el generador de corrent que alimenta el circuit electrolític, modifica la tensió V .

Actualment, s'utilitza un potenciostat de regulació electrònica, com en aquest estudi, fet que permet una major reducció de l'error present en la senyal, així com la reducció del temps de resposta.

3.2. Tècniques electroquímiques

L'electroquímica experimental es defineix com la ciència interdisciplinària que estudia els processos que defineixen les interfases electrificades. En funció dels diferents objectius de caracterització d'un estudi, s'escullen unes tècniques o altres.

Per dur a terme una classificació de les tècniques electroquímiques, primer s'han de conèixer les variables de les que depenen les reaccions electroquímiques, resultat de la interacció de la energia (intensitat o potencial) amb la matèria (espècie electroactiva). Les variables són quatre: E (potencial), I (intensitat), C (concentració) i t (temps). Aquestes estan lligades per l'equació implícita:

$$f(E, I, C, t) = 0 \quad (11)$$

On:

- I és la intensitat que circula per l'elèctrode de treball
- E és el potencial adquirit per l'elèctrode de treball
- C és la concentració de l'espècie electroactiva en la dissolució
- T és el temps d'aplicació del corrent elèctric

En el present estudi s'han utilitzat 4 tipus de tècniques electroquímiques en funció de l'objectiu de les mateixes:

- Tècniques electroquímiques de potencial controlat: Ciclovoltamperometria (CV) i cronoamperometria (CA).
- Tècniques electroquímiques d'intensitat controlada: Cronopotenciometria (CP) i càrrega i descàrrega galvanostàtica (CD).

3.2.1. Cronoamperometria (CA)

La cronoamperometria ha sigut la tècnica electroquímica utilitzada en aquest estudi per dur a terme l'electrogenèric del polímer conductor (PEDOT), així com per dur a terme el procés de desdopat. També ha sigut la tècnica utilitzada per efectuar el posterior dopat catiònic amb cations procedents d'un electròlit diferent al perclorat de liti.

És una tècnica electroquímica que consisteix en l'aplicació d'un valor de potencial que es manté constant, estudiant la variació de la intensitat amb el temps. Aquesta informació es veu representada en el cronoamperograma (gràfic I/t). L'elèctrode de treball es sotmet a un canvi de potencial

instantani, suficient per causar la reacció desitjada, des d'un potencial inicial E_1 fins a un nou potencial E_2 , mantenint aquest potencial durant el temps escollit.

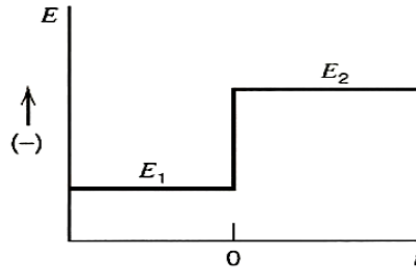


Figura 39. Canvi de potencial instantani de l'elèctrode de treball [24]

El potencial E_1 és el corresponent al potencial de doble capa elèctrica formada entre l'elèctrode i la dissolució. Quan es produeix el salt de potencial, la doble capa elèctrica ha d'ajustar-se al nou potencial E_2 , de manera que quan es recull la variació de la intensitat (densitat de corrent elèctric) amb el temps, s'obté un gran pic inicial.

La variació de la intensitat amb el temps, per un mecanisme de difusió a un elèctrode pla, està expressada per la suma de la intensitat faradaica (i_f) i la intensitat capacitiva (i_c), que indica el valor d'intensitat instantània:

$$I = i_f + i_c \quad (12)$$

La intensitat faradaica està expressada per l'equació de Cottrell per a un elèctrode pla (13):

$$i_f = n \cdot F \cdot A \cdot C_o \left(\frac{D}{\pi \cdot t} \right)^{1/2} \quad (13)$$

- n = nombre d'electrons intercanviats en la reacció
- F = constant de Faraday 96500 C/mol
- A = superfície de l'elèctrode de treball (cm^2)
- C_o = concentració de l'espècie que s'està oxidant al si de la dissolució (mol/cm^3)
- D = coeficient de difusió (cm^2/s)
- t = temps (s)

L'equació de Cottrell s'obté resolent la segona equació de Fick (14), aplicant condicions límit ($x=0$) [77]:

$$\frac{\partial C_o(x,t)}{\partial t} = \frac{D \cdot \partial^2 C_o(x,t)}{\partial x^2} \quad (14)$$

On x és la distància a la superfície de l'elèctrode de treball.

La intensitat capacitiva està definida per la següent expressió:

$$i_c = \frac{\Delta E}{R} e^{-\frac{t}{R \cdot C}} \quad (15)$$

En una cel·la electroquímica, R és la resistència de la dissolució al pas de corrent i és independent de l'àrea de l'elèctrode. C és la capacitat de la doble capa elèctrica existent entre l'elèctrode i la dissolució, i és directament proporcional a l'àrea submergida de l'elèctrode. Com s'ha vist en l'equació 13, i_f també és directament proporcional a l'àrea submergida de l'elèctrode, per tant, es pot dir que el coeficient i_f/i_c incrementa quan decreix el valor de l'àrea de l'elèctrode. La i_c decau a 0 en un temps inferior a 50 μs i, per tant, pot ser negligible per a temps més llargs.

En la figura 40 s'observa la variació de la intensitat amb el temps. També s'hi representa el comportament de la intensitat capacitiva, recentment explicat.

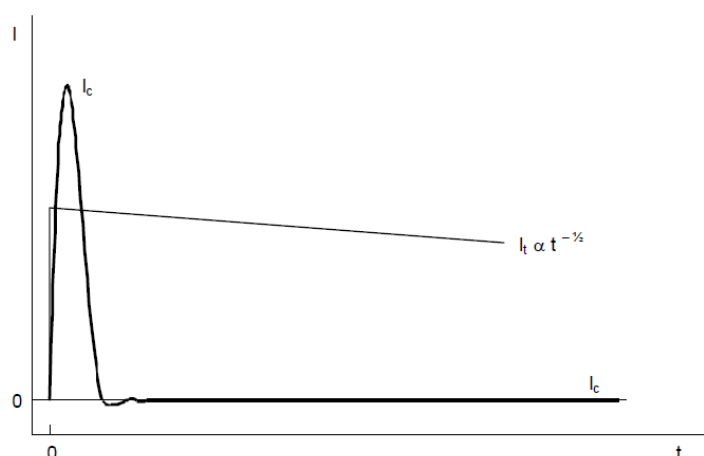


Figura 40. Representació de la evolució de la intensitat [78]

En el gràfic s'observa, a part de l'aportació de la intensitat capacitiva, el comportament de la intensitat total, la qual es veu modificada per el terme $\frac{1}{\sqrt{t}}$ procedent de l'equació de Cottrell (13).

La intensitat decreix amb el temps quan la diferència de concentració entre les proximitats de l'elèctrode i la concentració al si de la dissolució decreix, és a dir, decreix la quantitat d'espècie que s'oxida per acció del potencial aplicat, doncs aquesta és la força impulsora del procés de difusió. Per explicar el perfil de concentracions es considera la següent reacció:



L'espècie està alliberant electrons i s'està oxidant en aquest procés, de manera que cada cop hi ha més espècie oxidada i la seva concentració va creixent. Paral·lelament, la concentració de la espècie que encara no s'ha oxidat disminueix fins que ja no queda una quantitat susceptible d'oxidar-se en la interfase elèctrode-dissolució.

La figura 41 mostra el perfil de concentracions per un mateix experiment, reflectint el temps necessari perquè tota l'espècie s'arribi a oxidar, considerant l'augment de distància a la interfase elèctrode-dissolució:

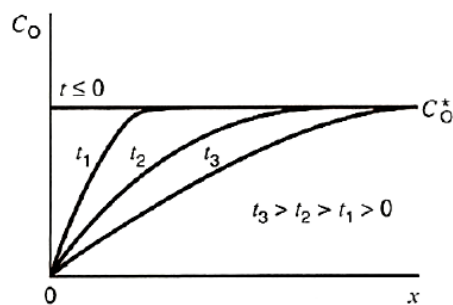


Figura 41. Perfil de concentracions de l'espècie que s'oxida [76]

On x és la distància a la interfase elèctrode-dissolució.

Com que es necessiten majors temps per aconseguir l'oxidació de la espècie a llocs més allunyats de la interfase, és necessari ajustar el potencial aplicat al valor de potencial al qual l'espècie s'oxida, ja que la intensitat que circula entre el contraelèctrode i l'elèctrode de treball decreix ràpidament.

[78,79]

3.2.2. Ciclovoltamperometria (CV) o voltamperometria cíclica

La ciclovoltamperometria és una de les tècniques electroquímiques més utilitzades, degut a que és una eina excel·lent d'anàlisi qualitatiu i quantitatiu. Consisteix en aplicar un escombrat de potencial que varia amb el temps des d'un valor inicial fins un valor final i tornar al valor d'inici, definint el nombre de repeticions (cicles) desitjades i mesurant el valor de la intensitat de corrent que circula pel sistema entre el contraelèctrode i l'elèctrode de treball. Aquesta intensitat es representa en funció del potencial aplicat i el gràfic corresponent rep el nom de voltamperograma (figura 42).

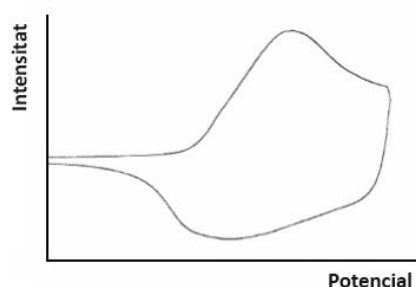


Figura 42. Exemple de ciclovoltamperograma (un cicle) [78]

Com a resultat es produeix l'oxidació i la reducció de les espècies electroactives presents en la dissolució i permet caracteritzar el sistema electroquímic. Aquesta tècnica es duu a terme, generalment, amb elèctrodes estacionaris, encara que també es poden utilitzar elèctrodes hidrodinàmics.

Hi ha sis paràmetres fonamentals en una ciclovoltamperometria:

- 1) El potencial inicial, E_i (V)
- 2) El potencial de pic E_{\max} (V)
- 3) El potencial mínim aplicat E_{\min} (V)
- 4) El potencial final E_f (V)
- 5) La velocitat d'escombrat (mV/s)
- 6) Nombre de cicles

El potencial varia linealment amb el temps (increment o detriment de potencial) des del potencial inicial fins al final, a una velocitat constant d'escombrat en mV/s:

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (16)$$

És a dir, quants mV (valor fix) s'incrementa o es disminueix cada segon.

Com s'ha explicat, la intensitat registrada en cada instant es representa en un gràfic en funció del potencial aplicat, obtenint-se així, una corba I/V. La intensitat que passa a través de l'elèctrode de treball es pot descompondre en:

- Intensitat faradaica: provocada per la reacció que està succeint en l'elèctrode.
- Intensitat capacitiva: és deguda a que la cel·la es comporta com un condensador (emmagatzema càrrega o la descàrrega).

Així doncs, la intensitat total (I) es pot definir com:

$$I = I_f + C \frac{dE}{dt} \quad (17)$$

On I_f és la intensitat faradaica, el segon terme correspon a la intensitat capacitiva i C és la capacitat del sistema.

En les ciclovoltamperometries presents en aquest estudi, s'ha fet coincidir el potencial inicial amb el potencial mínim, igual que el potencial final que també coincideix amb el mínim, de manera que es descriu un cicle tancat. S'aplica una rampa de potencial a l'elèctrode de treball arribant al potencial màxim (E_{\max}), seguidament, s'inverteix la rampa tornant el sistema al valor de potencial aplicat inicialment, descrivint un cicle.

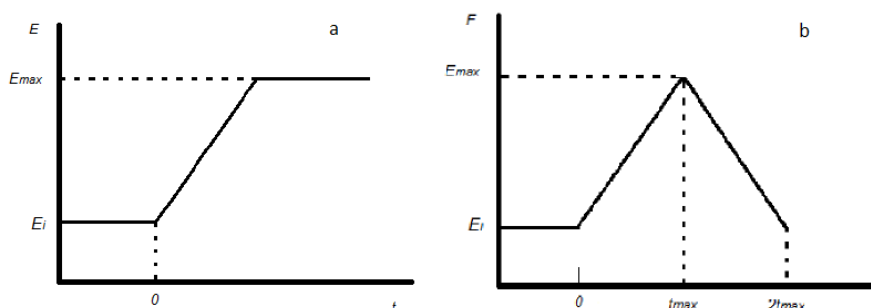


Figura 43. Rang de potencials en una voltamperometria lineal (esquerra) i ciclovoltamperometria (dreta) [76]

En la figura 43 es poden veure dos gràfics. El primer gràfic correspon a l'aplicació de potencial amb el temps en una voltamperometria lineal (figura 43 a), mentre que el segon gràfic correspon a l'aplicació del rang de potencials corresponent a la ciclovoltamperometria anteriorment descrita (figura 43 b). La finalitat d'aplicar una ciclovoltamperometria de múltiples cicles a una mostra de polímer dipositat en l'elèctrode de treball, és sotmetre la mostra en qüestió a cicles d'oxidació i reducció. Aquest procés permet estudiar elèctricament la mostra podent efectuar càlculs de capacitat, de nivell de dopatge o de pèrdua d'electroactivitat. Aquest tipus de ciclovoltamperometries s'anomenen ciclovoltamperometries de control (n cicles).

Quan la reacció que succeeix en l'elèctrode de treball és reversible, el voltamperograma de la CV presenta pics (màxims i mínims) en les dues tendències del cicle (oxidació i reducció). A més a més, aquests pics defineixen punts importants com: el pic de potencial anòdic o oxidatiu (E_{p_a}), el pic de potencial catòdic o reductor (E_{p_c}), el pic d'intensitat anòdica (I_{p_a}) i el pic d'intensitat catòdica (I_{p_c}) (veure figura 44).

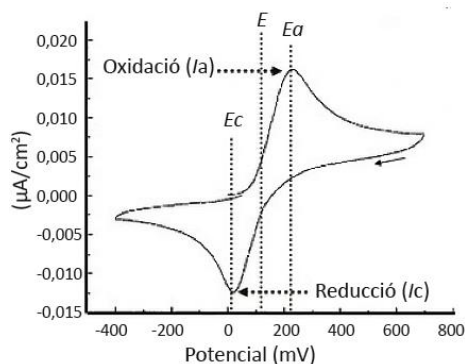


Figura 44. Representació dels quatre punts importants d'un ciclovoltaerograma [80]

Si les reaccions del sistema són reversibles, es complirà:

- 1) Intensitat de pics:

$$I_{p_a} = I_{p_c} \quad (18)$$

- 2) Separació dels pics:

L'increment entre els potencials serà:

$$\Delta E = \frac{E_{p_a} - E_{p_c}}{2} = \frac{0,059}{n} \quad (19)$$

On n = nombre d'electrons intercanviats en les reaccions redox.

Perquè es compleixin aquests requisits, les dues parts de la corba del voltaerograma (oxidació i reducció) haurien de ser simètriques. És possible que aquest fet no succeeixi, malgrat que es tingui coneixement que s'està treballant amb un sistema reversible, per diverses raons: condicions de síntesi del film polimèric, velocitat d'escombrat, processos de relaxació, etc.

Paral·lelament, si el sistema és reversible, es compleix l'equació de Randles-Sevcik (20):

$$I_p = 269 \cdot n^{1,5} \cdot A \cdot D^{0,5} \cdot V^{0,5} \cdot C \quad (20)$$

On:

- I_p = intensitat de pic (A)
- n = nombre d'electrons intercanviats
- A = superfície de l'elèctrode de treball (cm^2)
- D = coeficient de difusió (cm^2/s)
- V = velocitat d'escombrat (V/s)

- C = concentració de l'espècie oxidada en un punt molt allunyat de l'elèctrode (mol/cm^3)

Per una reacció reversible, s'entén que aquesta és suficientment ràpida com per mantenir les concentracions de les formes oxidades i reduïdes en equilibri les unes amb les altres en la superfície de l'elèctrode.

[62,78,79]

3.2.3. Cronopotenciometria (CP)

En aquesta tècnica s'aplica una intensitat de corrent constant durant tot l'assaig, obtenint-se una resposta de la variació del potencial amb el temps. Aplicant una intensitat constant negativa al sistema, es provoca la reducció de l'espècie present durant un temps prudencial, el suficient com per superar amb escreix el moment on es produeix la polarització de l'elèctrode de treball (veure figura 45). Degut a que s'està reduint, s'inicia la disminució de la concentració del material electroactiu al voltant de l'elèctrode i el potencial disminueix amb el temps.

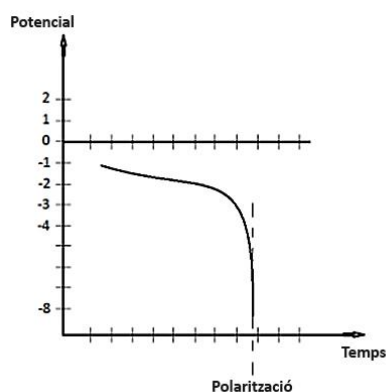


Figura 45. Representació de la polarització en un cronopotenciograma

Quan la concentració és suficientment petita, s'observa un salt de potencial, corresponent al moment de polarització, cap al valor d'un alter parell/sistema redox, o cap al valor de descàrrega de l'electròlit de fons. Després el valor de potencial s'estabilitza (veure figura 46).

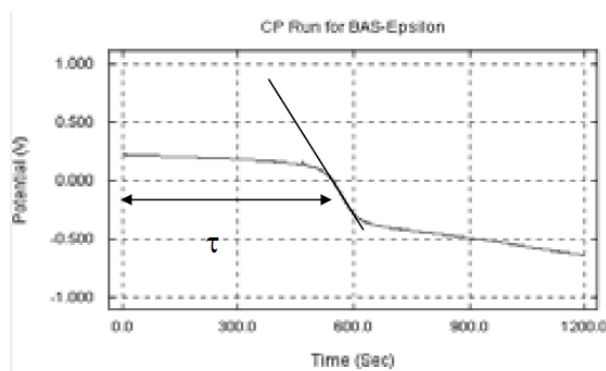


Figura 46. Estabilització de la intensitat després de la polarització [81]

El valor del temps en el qual es produeix la polarització es pot calcular per mitjà de l'equació de Sand (21):

$$\tau^{0,5} = \frac{\pi^{0,5} \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{0,5} \cdot C}{2I} \quad (21)$$

On:

- τ = temps de polarització (s)
- n = nombre d'electrons intercanviats
- F = Constant de faraday (C/mol)
- A = superfície de l'elèctrode de treball (cm²)
- C = concentració de l'espècie electroactiva en la interfase film-dissolució (mol/cm³)
- D = coeficient de difusió (cm²/s)
- I = intensitat aplicada (A)

Aquesta equació es pot obtenir també a partir de la segona llei de Fick (14).

Quan s'aplica un valor constant d'intensitat positiva, s'està forçant l'oxidació del film, prèviament generat per oxidació, per això no és d'interès en aquest estudi. No obstant, en aquests processos emprats en sistemes que es poden seguir oxidant, també es produeix el mateix efecte que en la reducció, presentant un salt de potencial en el moment de la polarització, però ara en sentit ascendent de potencial [82] (veure figura 47).

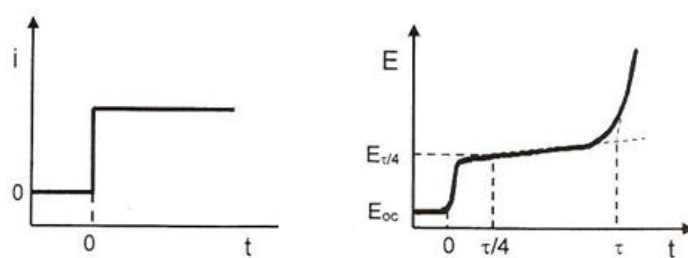


Figura 47. Polarització en l'aplicació d'un valor d'intensitat positiva en una cronopotenciometria [76]

3.2.4. Càrrega i descàrrega galvanostàtica (CD) o cronopotenciometria galvanostàtica

La càrrega i descàrrega galvanostàtica és una tècnica que permet estudiar el comportament i el cicle de vida dels capacitors elèctrics i les bateries. Així, es pot determinar la capacítància dels films polimèrics que s'han sintetitzat i dopat, que es comporten com a capacitors quan se'ls aplica repetits cicles de valors d'intensitat constant. Els cicles s'entenen com la repetició d'un procés de càrrega i un de descàrrega.

La càrrega i la descàrrega estan definides per l'aplicació d'un valor constant d'intensitat durant un cert temps, fins que el sistema assoleix un cert valor de potencial. Amb aquesta tècnica es mesura la càrrega (capacitat del sistema) de cada cicle i els increments de potencial que experimenta el sistema, de manera que es pot calcular la capacítància (C) de la mostra, en Faradays (F):

$$C = \frac{Q}{V} \quad (22)$$

On Q és la càrrega en Coulombs i V és el valor de l'increment de potencial. Les dues es grafiquen en funció del nombre del cicle i la corba resultant s'anomena corba de capacitat. Aquestes mesures serveixen per calcular la capacítància específica de cada tipus de mostra obtinguda, en aquest cas, segons el tipus de dopatge aplicat. No obstant, per conèixer el valor de la capacítància específica, és necessari incloure una variable a l'equació. Aquesta és la massa, en grams, electrodepositada a la mostra sobre l'elèctrode de treball:

$$C = \frac{Q}{V \cdot m} = \frac{i \, dt}{V \cdot m} \quad (23)$$

Si la capacitat en algun punt del gràfic decau, el nombre del cicle previ a la deriva indica el cicle de vida del capacitor. Generalment, els capacitors comercials poden fer fins a centenars de milers de cicles [82].

A mode d'exemple gràfic, la figura 48 mostra les dades obtingudes en un assaig de càrrega i descàrrega galvanostàtica de 5 cicles aplicat a un capacitor de 3 F, de comportament ideal. El gràfic mostra els valors d'intensitat constant aplicats en la càrrega i descàrrega (línies horitzontals curtes) i la resposta de la variació de potencial en cada cicle en funció del temps.

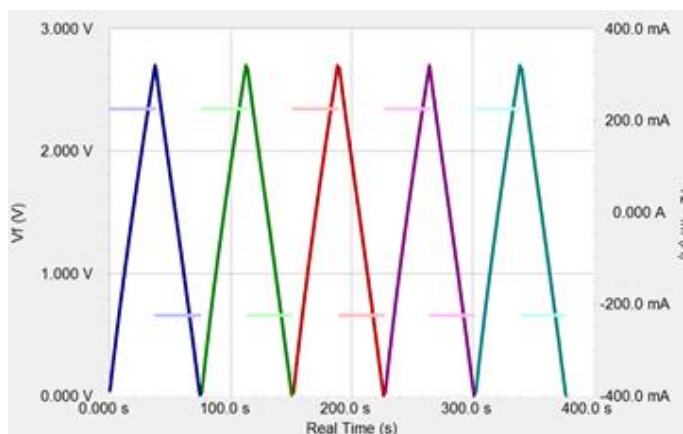


Figura 48. Càrrega i descàrrega d'un capacitor ideal de 3 F [76]

En aquest cas, s'hi aplica un valor d'intensitat de +0,225 A en la càrrega i -0,225 A en la descàrrega, obtenint increments de potencial des dels 0 V als 2,7 V. Com es pot comprovar, aquest capacitor presenta un comportament ideal, és a dir, el senyal V/T és constant.

Cal esmentar que el cicle de vida dels capacitors també depèn del valor d'intensitat que se'ls apliqui. Fins i tot en el primer cicle, les altes intensitats no adequades per al capacitor en qüestió que s'estudia, poden reduir ràpidament la capacitat d'aquest. Així, un supercapacitor es malbaratarà molt ràpidament sota sobrecàrrega.

En el cas dels polímers conductors, aquests poden actuar com a supercapacitors, és a dir, condensadors electroquímics de doble capa o superconductors. En els assajos de càrrega i descàrrega galvanostàtica amb polímers conductors, és molt important conèixer els valors d'intensitat i temps de període correctes a aplicar en cada cicle per no malbaratar la mostra i poder calcular la capacítància màxima que ofereix la mostra.

3.3. Tècniques microscòpiques

Les tècniques microscòpiques són essencials per efectuar la caracterització d'un material, a nivell de reproducció d'imatges augmentades fins a límits als quals l'ull humà no és capaç d'arribar. Aquestes permeten estudiar la morfologia superficial del material de manera minuciosa.

Les tècniques utilitzades en aquest estudi han sigut la microscòpia de força atòmica (AFM) i la microscòpia electrònica d'escombrat (SEM).

3.3.1. Microscòpia de Força Atòmica (AFM)

L'AFM és una tècnica micro-òptica de caracterització superficial de la topologia d'una mostra, que es basa en la interacció d'una punta piramidal nanomètrica amb la superfície de la mostra a analitzar. Aquesta tècnica permet l'anàlisi superficial de mostres amb resolució nanomètrica o inclús atòmica.

L'instrument que permet aquesta tècnica és el microscopi de força atòmica, un instrument mecano-òptic capaç de detectar forces de l'ordre de nanonewtons (10^{-9} N). La punta piramidal, amb radi de curvatura d'entre 20 i 60 nanòmetres que es localitza al final d'un cantilever, recorre ordenadament la superfície de la mostra (per programació de l'expert). Aquesta punta està acoblada a un llistó microscòpic, molt sensible a l'efecte de les forces interatòmiques. Aquestes forces que contribueixen a la deflexió del cantilever són les forces de Van der Waals [83].

Així, les forces entre la punta i la mostra provoquen la deflexió del cantilever, simultàniament, un detector mesura aquesta deflexió en funció de la variació de l'alçada a la que es troba el llistó microscòpic sobre la mostra, generant una micrografia de la superfície de la mostra. El detector es basa en un feix làser que és reflectit a la part posterior del llistó, el feix rebota i es fa arribar a un fotodetector que interpreta el senyal. Un sistema piezoelèctric desplaça la mostra en tres dimensions al mateix temps que la punta recorre ordenadament la superfície (veure figura 49).

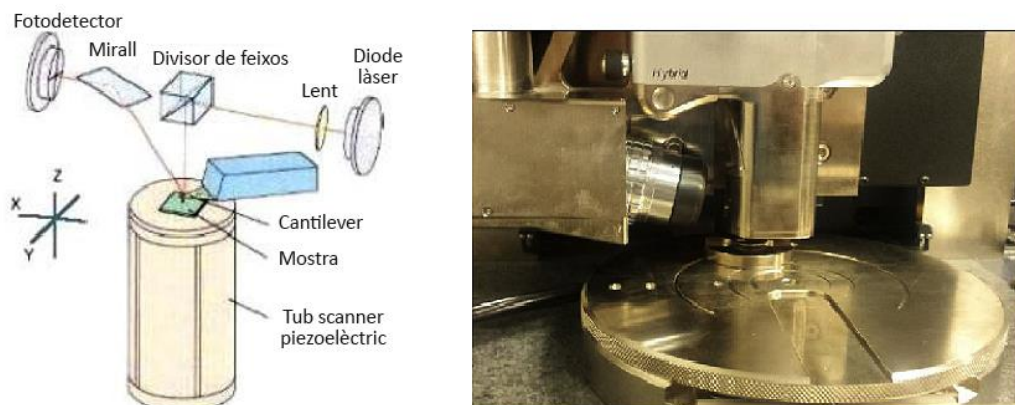


Figura 49. Esquema de composició del microscopi AFM (esquerra). Imatge d'anàlisi d'una mostra amb el microscopi AFM (dreta) [83]

La resolució de l'instrument és de menys d'un nanòmetre (10^{-9} m) i la imatge enregistrada permet distingir detalls de la superfície de la mostra amb una amplificació de varis milions de vegades. La figura següent mostra la magnitud de la deflexió del cantilever com una funció de la distància entre la punta i la mostra per acció de les forces interatòmiques. A més a més, es mostren dos intervals

d'operació: de contacte i no contacte. Per al primer interval d'operació, el cantilever es manté a pocs àngstroms de la superfície de la mostra i la força interatòmica entre el cantilever i la mostra es repulsiva. Per al segon interval, el cantilever es manté a desenes d'àngstroms de la superfície de la mostra i la força interatòmica entre la punta i la mostra és atractiva [84] (veure figura 50).

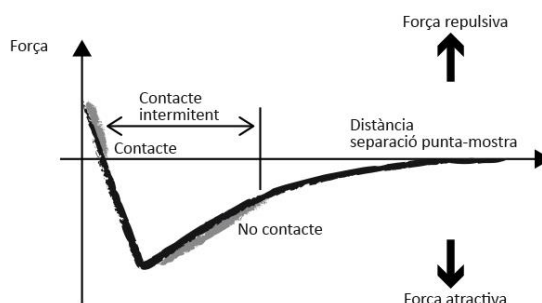


Figura 50. Magnitud de deflexió del cantilever en funció de la distància entre la punta i la mostra [84]

3.3.2. Microscòpia Electrònica d'Escombrat (SEM)

El SEM és una tècnica de caracterització que permet estudiar la morfologia superficial i composició de materials orgànics i inorgànics a escales micromètrica (10^{-6} m) i nanomètrica (10^{-9}). Cal indicar que la mostra que es vol estudiar ha de ser un cos sòlid i elèctricament conductor, en el cas contrari es creen càrregues electrostàtiques que poden malmetre la imatge [30]. En el cas que la imatge no sigui bona conductora, s'acostuma a recobrir-la amb una pel·lícula metàl·lica o de carboni que sigui conductor, que evitarà que la mostra es carregui quan sigui irradiada amb un feix d'electrons.

L'aparell utilitzat és el microscopi electrònic d'escombrat o SEM (Scanning Electron Microscopy), té una gran profunditat de camp, la qual permet enfocar una gran part de la superfície de la mostra. L'aparell aplica un feix d'electrons accelerats, en comptes d'un feix de llum, per formar una imatge ampliada de la superfície d'un material. El feix, amb una energia que pot arribar fins als 50 KeV, es fa incidir sobre la superfície de la mostra que es vol estudiar, de manera que es realitza un escombrat seguint una trajectòria de línies paral·leles, programades pel tècnic responsable de l'aparell.

En el microscopi hi ha dues formes fonamentals de radiació, resultants de la interacció entre el feix incident i la mostra. Aquestes formes de radiació són: els electrons retrodispersats i els electrons secundaris. Els electrons secundaris són els resultants de l'emissió per parts dels àtoms propis de la mostra, més propers a la superfície, degut a la col·lisió amb el feix incident. Aquests electrons secundaris són de baixa energia, tan sols de desenes de eV. En canvi, els electrons retrodispersats són els propis del feix incident que han interaccionat amb els àtoms de la mostra i han sigut reflectits. La intensitat d'aquestes dues emissions varia en funció de l'angle que forma el feix incident amb la superfície de la mostra.

Un conjunt de detectors recullen el senyal emès pels electrons i radiació resultants de l'impacte, i l'amplifiquen per a cada posició de la sonda. A mesura que la sonda escombra la superfície de la mostra, es produeixen variacions en la intensitat del senyal detectat, les quals s'amplifiquen i fan variar la intensitat de senyal en un tub de raig catòdic que es desplaça sincronitzadament amb la sonda. Així, s'estableix una relació directa entre la posició del feix d'electrons i la fluorescència en el tub de raig catòdic, obtenint una imatge topogràfica molt ampliada de la mostra.

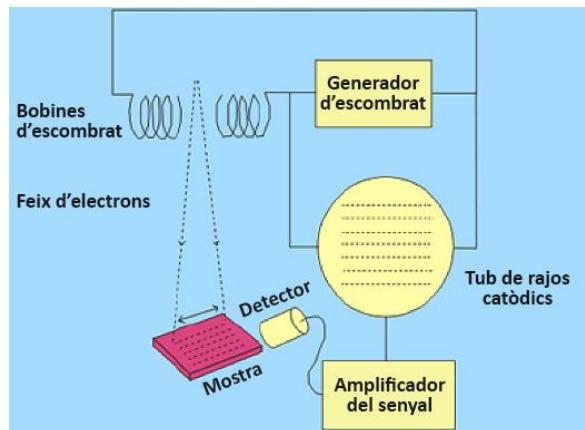


Figura 51. Esquema de funcionament del microscopi SEM [89]

El SEM està equipat amb diversos detectors, els més importants d'acord amb el funcionament de l'aparell són:

- El detector d'electrons secundaris per obtenir imatges d'alta resolució SEI (Secondary Electron Image).
- El detector d'electrons retrodispersats que permet l'obtenció d'imatges de composició i topografia de la superfície BEI (Backscattered Electron Image).
- Un detector d'energia dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer), que permet recollir el senyal de Raigs X generats per la mostra i realitzar diversos anàlisi semiquantitatius i de distribució d'elements en la superfície.

Normalment, aquest aparell permet fer un anàlisi qualitatiu dels components majoritaris i minoritaris, presents en una mostra, en imatges que representen àrees d'aproximadament 1mm^2 de la superfície de la mostra [86].

3.4. Tècniques de dissolució

En aquest estudi ha sigut necessària l'aplicació d'una tècnica per efectuar la dissolució d'1-Cl en aigua desionitzada, ja que efectuar la dissolució per mitjà d'agitació i calefacció resulta insuficient. Aquesta tècnica és la sonicació.

3.4.1. Sonicació

Aquesta tècnica es basa en l'aplicació d'ones d'ultrasons presents en insuflacions d'aire que proporciona un aparell anomenat sonicador, per homogeneïtzar una dissolució amb dues fases presents en ella. La sonicació es pot aplicar de manera directa en la dissolució a homogeneïtzar, o bé de manera indirecta aplicant les ones a dins d'un bany d'aigua destil·lada, on es troba submergit un recipient de vidre amb la dissolució a sonicar en qüestió. En aquest estudi s'ha efectuat la tècnica de manera indirecta, ja que en cas contrari, la dissolució es pot malmetre, i aquesta ha de ser estèril. A més a més, no es necessita que l'efecte de les ones sigui directa. Es pot augmentar la potència de l'aparell, així com el nombre de cicles aplicats, per aconseguir el mateix resultat. A continuació s'explica el principi científic d'aquesta tècnica.

Les ones acústiques, de naturalesa purament mecànica, no es poden absorbir per les molècules i s'han de transformar en una forma químicament útil a través d'un procés indirecte i complex anomenat cavitació. Com tots els sons, els ultrasons es propaguen a través d'una sèrie d'onades de compressió i expansió que viatgen a través d'un medi. Els cicles de compressió agrupen les molècules del medi mentre que els cicles d'expansió les separen.

En un medi líquid, el cicle d'expansió dels ultrasons pot generar suficient pressió negativa com per trencar les forces de cohesió de les molècules del líquid, separant-les localment, creant allí una microcavitat o bombolla. Aquestes bombolles van creixent amb l'efecte dels cicles, des de una mesura inferior al micròmetre fins a desenes de micròmetres [87].

El creixement de la cavitat durant cada expansió és lleugerament més gran que el decreixement durant la compressió. Així, amb l'aplicació de molts cicles acústics, la cavitat va creixent fins aconseguir una mesura crítica amb la qual es pot absorbir eficientment l'energia de la irradiació ultrasònica. En aquest punt, la cavitat pot créixer ràpidament durant un cicle acústic adquirint una mesura inestable amb la que ja no pot absorbir energia eficientment. Sense aquesta energia la cavitat no es pot mantenir i el líquid que l'envolta entra violentament a la cavitat, provocant la seva implosió (veure figura 52).

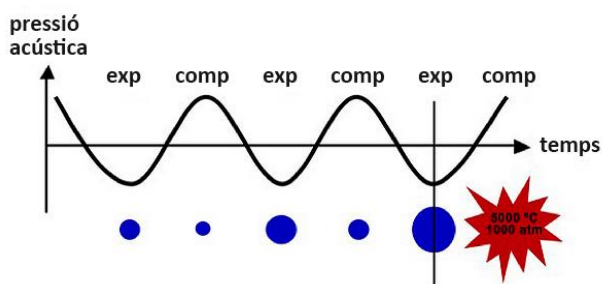


Figura 52. Evolució de la cavitat [87]

La ràpida compressió dels gasos i vapors dins de la bombolla genera temperatures i pressions molt grans, de fins a 5000°C i 1000 atm, respectivament. Com que les bombolles són molt petites en comparació al volum del líquid que hi ha al voltant, la calor generada es dissipa molt ràpidament, així, les condicions ambientals es mantenen inalterades. Aquesta combinació d'altres temperatures, altes pressions i ràpid refredament, genera unes condicions difícilment assolibles amb altres tècniques en la química.

A més a més, el ràpid col·lapse també genera ones de xoc que poden induir efectes mecànics. En la interfase en sistemes bifàsics (líquid-líquid o sòlid-líquid) el col·lapse no esdevé de manera simètrica. En els sistemes líquid-líquid es formen emulsions, generalment molt més estables que les formades convencionalment. En els sistemes sòlid-líquid, els sòlids experimenten fragmentacions (en el cas de partícules en suspensió) i erosions (en el cas de superfícies sòlides). El resultat global és un contacte molt més fàcil entre reactius immiscibles o poc solubles. Aquest és l'objectiu de l'aplicació d'aquesta tècnica en les dissolucions aigua desionitzada/1-Cl per al present estudi.

Així doncs, la sonicació és un mitjà molt eficient per dispersar sòlids o per emulsionar líquids. Al disminuir la mesura de la partícula sòlida o de la gota de líquid, l'àrea de la superfície de contacte total s'incrementa. En general, la sonicació de dissolucions millora els processos de radicals lliures, mentre que quasi bé no afecta als processos polars.

La peça clau en qualsevol aparell d'ultrasons és el transductor (veure figura 53), un component electromecànic encarregat de generar els ultrasons, per mitjà de la conversió de les oscil·lacions elèctriques produïdes per un generador, en vibracions mecàniques [87].

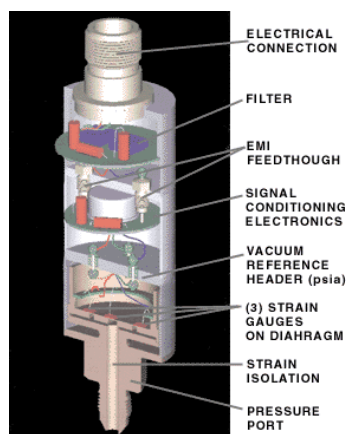


Figura 53. Representació esquemàtica del transductor [88]

4. INSTRUMENTACIÓ I SUBSTÀNCIES DE LABORATORI

Per poder realitzar les tècniques experimentals anteriorment descrites, és necessari l'ús d'instrumentació bàsica i dispositius electrònics disponibles en el laboratori de recerca de l'IMEM (grup de recerca d'*Innovació en Materials i Enginyeria Molecular*) de la EEBE (*Escola d'Enginyeria de Barcelona Est*), facultat de la UPC (*Universitat Politècnica de Catalunya*). Per a l'ús d'instruments més sofisticats com el microscopi de forces atòmiques (AFM) i el microscopi electrònic d'escombrat (SEM) ha sigut necessari acudir al centre d'investigació en nanoenginyeria (CRnE).

A continuació es presenten els materials i aparells utilitzats, així com les eines de control d'aquests. Addicionalment, s'expliquen compostos que s'han utilitzat com el monòmer a partir del qual es genera el film polimèric, dissolvents usats i electròlits emprats com a espècies dopants.

4.1. Material bàsic de laboratori

Seguidament es mostra una taula que conté la llista del material bàsic de laboratori, utilitzat per preparar les diferents dissolucions i per mantenir les mostres que es necessiten per efectuar aquest estudi. S'hi presenten el nombre d'unitats utilitzades per la seva posterior avaluació econòmica.

Taula 2. Material bàsic utilitzat i les unitats emprades

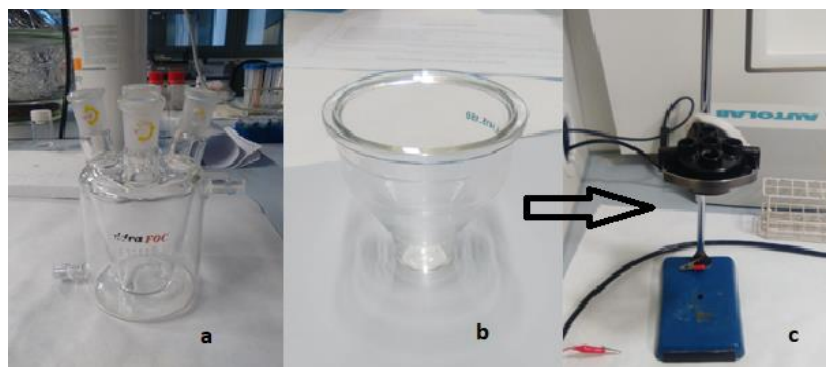
Material	Unitats
Pipetes Pasteur	4
Matràs aforat de 50 mL	2
Matràs aforat de 10 mL	2
Vas de precipitats de 100 mL	2
Vas de precipitats de 1.000 mL	1
Embut	2
Tub d'assaig	8

Espàtula	2
Vidre de rellotge	1
Mosca magnètica	2
Taps de goma per la cel·la	8
Taps de goma pel matràs	4
Embut pesa-substàncies	5
Suport universal de laboratori	1
Regle	1
Pinça	1
Pot de vidre de 20 mL	1

4.2. Material específic

4.2.1. Cel·la electrolítica

Per la realització d'aquest estudi han sigut necessàries 2 cel·les electrolítiques per dissolucions de 50 mL (imatge 1. a), i una cel·la per dissolucions de 10 mL (imatge 1. b) amb l'adaptador de plàstic (imatge 1. c) necessari per efectuar el muntatge amb els elèctrodes. En aquestes cel·les es duen a terme totes les tècniques electroquímiques presents en aquest estudi. És necessari comptar amb la cel·la adequada en funció del tipus de dissolució s'utilitza.



Imatge 1. Cel·la per dissolucions de 50 mL (a); cel·la per dissolucions de 10 mL (b); adaptador de la cel·la de 10 mL (c)

Tant la cel·la de 50 mL com l'adaptador de la cel·la de 10 mL presenten 5 obertures superiors que connecten amb la cavitat on s'hi deposita la dissolució, els elèctrodes i el borbollador. Quan alguna obertura no està ocupada, s'hi introdueix un tap de goma que permet tancar la cel·la.

La cel·la de 50 mL compta amb un circuit de regulació termostàtica, format per una camisa exterior que permet el flux d'un fluid per mantenir una certa temperatura constant de la dissolució, en cas que sigui necessari.

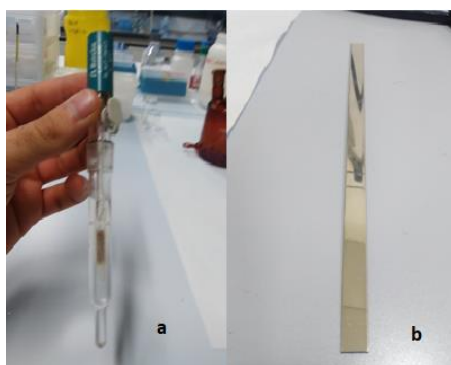
4.2.2. Elèctrodes

S'han utilitzat tres tipus d'elèctrodes que es col·loquen a les obertures de la cel·la, procurant evitar el contacte entre ells, ja que aquest fet impediria la circulació a través de la dissolució. Aquests elèctrodes són:

- **Elèctrode de treball (WE):** Sobre la superfície submergida d'aquest elèctrode s'hi deposita el polímer per la oxidació del monòmer. Alhora, és l'elèctrode sobre el qual, posteriorment, el polímer es redueix en el procés de desdopat i en el procés de dopat catiònic. Es tracta d'una làmina plana d'acer inoxidable (AISI 316) que es posa en contacte amb la connexió 'working' del potenciostat. Gràcies a que presenta una oxidació mínima en els potencials de treball, permet que el monòmer s'oxidi sobre ell sense presentar ningun tipus d'inconvenient en el procés de polimerització.
- **Contraelèctrode (CE):** Aquest elèctrode, del mateix material que l'elèctrode de treball perquè ambdós posseeixin les mateixes característiques, es manté en contacte amb la connexió 'contra' del potenciostat. Aquest elèctrode té el pol oposat al que té l'elèctrode de treball, tancant d'aquesta manera el circuit elèctric dins de la cel·la. És necessari submergir-lo a una profunditat lleugerament major que l'elèctrode de treball per contribuir al pas de corrent òptim. Perquè els resultats obtinguts en els assajos siguin similars i comparables, és

necessari rentar-lo després de cada ús, degut que en els cicles d'oxidació-reducció s'hi poden depositar sals de l'electròlit utilitzat, afectant als resultats obtinguts.

- **Elèctrode de referència (ER):** És l'encarregat de controlar el potencial en el qual es troba la dissolució en cada instant. Aquest elèctrode té un potencial conegut, constant, i no es troba implicat en cap de les reaccions que es produeixen dins de la cel·la electrolítica. L'element de referència que conté l'elèctrode són cristalls Ag/AgCl encapsulats, que li confereixen una gran estabilitat en el temps. L'electròlit de referència que conté, en forma de solució, ha de ser sempre KCl 3 mol/l. En cas que aquesta concentració es vegi modificada, l'elèctrode no actuarà amb normalitat.



Imatge 2. Elèctrode de referència (a) i làmina d'acer utilitzada com a WE i CE (b)

4.2.3. Borbollador

Es tracta d'un aparell de vidre per permetre el pas del gas inert a l'interior de la cel·la, amb una clau de plàstic desmuntable, adaptada per a dues línies d'entrada opcionals: insuflador al sí de la dissolució (desoxigenació) i entrada a l'atmosfera interior de la cel·la (aïllament de l'oxigen present en l'aire) [23]. La segona posició només és necessària en cas d'aplicar nitrogen durant tot l'assaig sense tancar totes les obertures de la cel·la.



Imatge 3. Borbollador i peces de la clau de pas de plàstic

4.3. Aparells electrònics. Eines de control i processat

4.3.1. Balança analítica

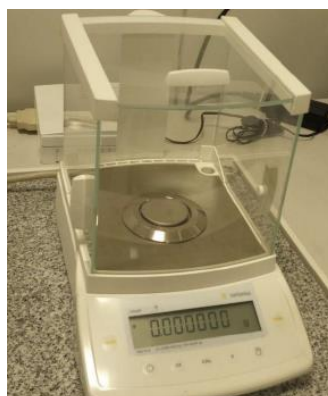
La balança analítica s'ha utilitzat per mesurar les masses necessàries de totes les substàncies i reactius amb precisió. Aquest tipus de balances es poden trobar al laboratori de l'IMEM on s'han dut a terme totes les tècniques electroanalítiques. Té una precisió de 0,0001 g. Quan s'utilitzi el pinzell per retirar les partícules que puguin haver sobre la superfície de la balança, aquesta ha d'estar apagada.



Imatge 4. Balança analítica model HR-150AZ

4.3.2. Microbalança

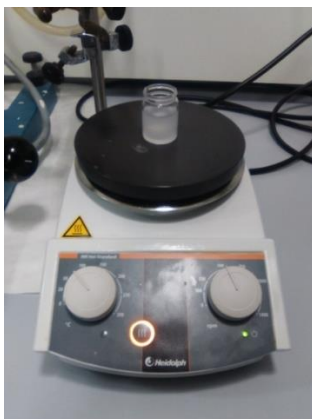
La microbalança es troba en el CRnE, en el soterrani de la EEBE, s'utilitza per poder obtenir càlculs més precisos que la balança analítica. Té una precisió de 0,000001 g.



Imatge 5. Microbalança SARTORIUS CPA26P

4.3.3. Agitador magnètic i calefactor

L'agitador magnètic utilitzat és de la marca Heidolph i té un rang de velocitats de 0 a 1400 rpm. A més a més, té una resistència calefactora amb un rang de temperatures de 0 a 300 °C. S'ha utilitzat per dissoldre el (TMA)Cl (electròlit dopant catiònic comparatiu a l'1-Cl) en aigua desionitzada, i per acabar de dissoldre l'1-Cl en aigua desionitzada després de la sonicació d'aquest. Es pot trobar al laboratori de l'IMEM de la EEBE.



Imatge 6. Agitador magnètic i calefactor

4.3.4. Sonicador

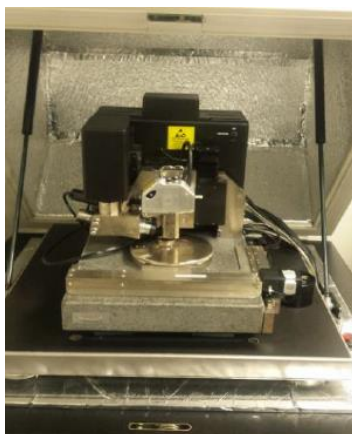
El sonicador utilitzat es troba al laboratori de l'IMEM de la EEBE. Es conforma per un transductor, una caixa de seguretat amb porta de vidre reforçat per la sonicació i l'aparell de control, on s'hi programa la intensitat dels cicles, el nombre de cicles i el temps d'aplicació. El conjunt, que forma el sonicador, és de la marca BANDELIN.



Imatge 7. Sonicador. Transductor incorporat en caixa de seguretat (a) i programador (B)

4.3.5. Microscopi de forces atòmiques (AFM)

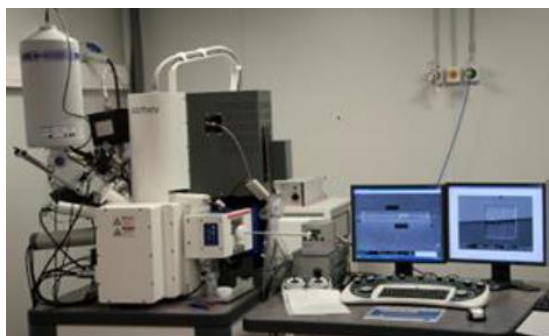
El microscopi de forces atòmiques es troba disponible en el CRnE i s'ha utilitzat per estudiar la topografia de la superfície de diversos films polimèrics. El model d'aquest microscopi és Veeco Dimension 3100.



Imatge 8. Microscopi de forces atòmiques (AFM)

4.3.6. Microscopi electrònic d'escombrat (SEM)

El microscopi electrònic d'escombrat també es troba disponible en el CRnE. El model és Focused Ion Beam Zeiss Neon40, compta amb doble columna iònica i electrònica per a l'observació, tall selectiu, deposició de capes, tomografia tridimensional, preparació de mostres TEM (Microscopia Electrònica de Transmissió), microfabricació i anàlisi elemental per mitjà d'un detector EDS (Energy-Dispersive Detector) [32].



Imatge 9. Microscopi electrònic d'escombrat (SEM) [32]

4.3.7. Ordinador (PC)

L'ordinador és necessari per poder utilitzar i configurar el software NOVA (versió 2.1.2), el qual permet utilitzar el potenciostat-galvanostat (AUTOLAB) al que està connectat. Es troba disponible al laboratori de l'IMEM.

4.3.8. Potenciostat-Galvanostat

L'equip potenciostat-galvanostat és el dispositiu encarregat de controlar el potencial i la intensitat programats, així com els corrents elèctrics anòdics i catòdics que circulen per la cel·la electroquímica.

S'han utilitzat els dos potenciostats-galvanostats disponibles en el laboratori de l'IMEM, que són de la marca AUTOLAB (Metrohm Autolab B.V.) models PGSTA 101 i 204, respectivament. Les funcions d'ambdós models és la mateixa, l'ús d'un model o l'altre ha sigut en funció de la disponibilitat dels mateixos. L'aparell es connecta a l'ordinador i, a més a més, té quatre cables per tancar el circuit elèctric de la cel·la. Tres d'aquests cables es connecten als elèctrodes corresponents (elèctrode de treball, contraelèctrode i elèctrode de referència) i el quart actua com la connexió a terra [4,20].

El potenciostat-galvanostat actua responant al programa informàtic de control NOVA (versió 2.1.2) instal·lat en l'ordinador al qual està connectat. Mitjançant el NOVA es poden programar i executar les tècniques electroquímiques explicades en el capítol anterior.



Imatge 10. Potenciostat-Galvanostat AUTOLAB PGSTA 101

4.3.9. Programa informàtic de control NOVA

El NOVA és el software informàtic d'electroquímica de Metrohm Autolab. Aquesta aplicació s'utilitza per controlar tots els instruments i accessoris compatibles de l'AUTOLAB. És un programa que ofereix més potència i més flexibilitat al potenciostat-galvanostat. Combina la potència i la flexibilitat de les versions anteriors amb una interfície d'usuari senzilla i moderna. El disseny de NOVA es basa en representacions gràfiques, simples i efectives, de tasques comunes que pot realitzar l'instrument. Es poden predeterminar els gràfics de les variables que es vulguin estudiar, així com exportar totes les dades de cada assaig a un full de càlcul Excel. Permet utilitzar procediments predeterminats o crear-ne de nous. El programa és compatible amb versions de 32 bits i 64 bits de Windows 7, 8 i 10.

4.4. Substàncies i reactius

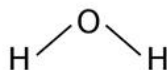
A continuació s'anomenen tots els compostos utilitzats en el present estudi i posteriorment, s'hi detallaran algunes propietats fisicoquímiques, així com la representació química dels mateixos i les imatges reals de les substàncies presents al laboratori.

- Aigua desionitzada
- EDOT
- Acetonitril
- Perclorat de liti
- Poli(Clorur de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè)
- Clorur de tetrametilamoni - (TMA)Cl
- Nitrogen gas
- Acetona
- Etanol
- Solució de neteja de material de vidre (cel·les electrolítiques)

4.4.1. Aigua desionitzada (H₂O)

Propietats físicoquímiques:

- Pes molecular: 18 g/mol
- Punt d'ebullició: 100 °C
- Punt de fusió: 0 °C
- Densitat: 999 kg/m³
- Temperatura d'emmagatzematge: Temperatura ambient



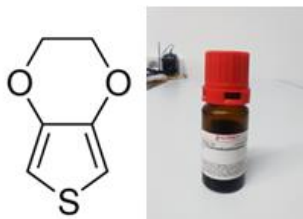
Imatge 11. Aigua desionitzada

4.4.2. EDOT (3,4-etilendioxitiòfè – C₆H₆O₂S)

L'EDOT és una substància líquida de color groguenc. És un dels principals components d'aquest estudi. Ja que a partir d'ell es genera el PEDOT. Té una gran estabilitat i una BAND-GAP relativament petita amb un baix potencial redox. És poc soluble en la majoria de dissolvents, no obstant, en acetonitril es dissol amb facilitat.

- Pes molecular: 142,17 g/mol
- Punt d'ebullició: 193 °C
- Densitat: 1,331 g/mL als 25 °C
- Temperatura d'emmagatzematge: 2-8 °C

- Índex de refracció: 1,5765

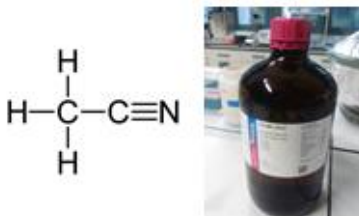


Imatge 12. EDOT

4.4.3. Acetonitril (C_2H_3N)

L'acetonitril és una substància líquida, incolora i orgànica que s'utilitza principalment com a dissolvent, ja que és miscible en aigua i solvents orgànics. A més a més, s'ha utilitzat per emmagatzemar els films de polímer en repòs (els que no han estat redopats).

- Pes molecular: 41,05 g/mol
- Punt d'ebullició: 82 °C
- Punt de fusió: -45 °C
- Densitat: 786 kg/m³
- Temperatura d'emmagatzematge: Temperatura ambient



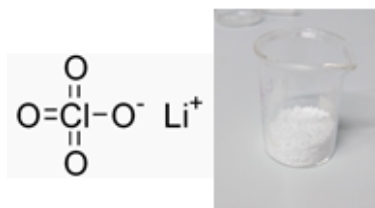
Imatge 13. Acetonitril

4.4.4. Perclorat de Liti ($LiClO_4$)

El perclorat de liti es troba en forma sòlida granulada i opaca, de color blanc. És un compost inorgànic, té gran solubilitat en la majoria de dissolvents i posseeix gran poder oxidant. En el present estudi s'ha emprat en la generació del PEDOT com a agent dopant en la seva forma aniònica (anió perclorat⁻).

- Pes molecular: 106,39 g/mol
- Punt d'ebullició: 430 °C
- Punt de fusió: 236 °C
- Densitat: 2,42 g/cm³

- Temperatura d'emmagatzematge: 80 °C (forn)

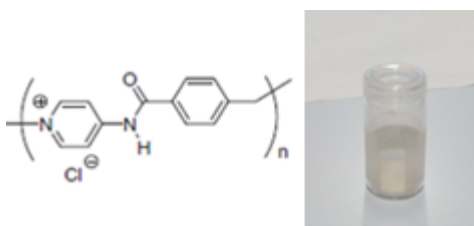


Imatge 14. Perclorat de liti

4.4.5. Poli(Clorur de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè) – (1-Cl) ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OCl}$)

El Poli(Clorur de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè) es presenta com una substància sòlida en forma de pols blanca. És la substància utilitzada com a agent dopant catiònic (catió piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè⁺) en aquest estudi i, com s'ha explicat, té certa solubilitat característica en aigua a concentracions molt baixes.

- Pes molecular: 210,90 g/mol
- Temperatura d'emmagatzematge: Temperatura ambient



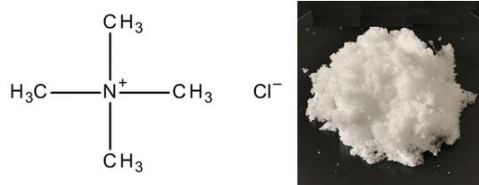
Imatge 15. Poli(Clorur de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè) - (1-Cl)

4.4.6. Clorur de tetrametilamoni – (TMA)Cl ($\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NCl}$)

El clorur de tetrametilamoni és un compost orgànic, sòlid que es presenta en forma de petits cristalls de color blanc semi-opac i és molt tòxic. Té una bona solubilitat en la majoria de dissolvents orgànics polars i té molt alta solubilitat en aigua. En el present estudi s'ha dissolt amb aigua destil·lada i s'ha utilitzat com a espècie dopant en la seva forma catiònica (catió tetrametilamoni⁺) per obtenir dades comparatives a les obtingudes amb el poli(clorur de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè), l'espècie dopant catiònica d'interès en aquest estudi.

- Pes molecular: 109,60 g/mol
- Punt de fusió: 268 °C
- Densitat: 1,19 g/cm³

- Temperatura d'emmagatzematge: Temperatura ambient
- Condicions d'emmagatzematge: El recipient de plàstic que el conté ha d'estar reposant sobre una base de cristalls de silicats.



Imatge 16. Clorur de tetrametilamoni

4.4.7. Nitrogen gas (N₂)

El nitrogen gas s'ha utilitzat per desoxigenar les dissolucions abans d'efectuar les tècniques electroquímiques experimentals.

- Pes molecular: 14,01 g/mol
- Punt d'ebullició: -196 °C
- Punt de fusió: -210 °C
- Densitat: 1,2506 kg/m³

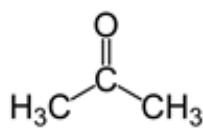


Imatge 17. Nitrogen gas. Sortida del flux de gas. Vàlvula de pas

4.4.8. Acetona (C₃H₆O)

La acetona és una substància química orgànica de la família de les cetones que es pot trobar a la natura. És un líquid incolor amb una forta olor molt característica i s'utilitza com a producte de neteja del material de vidre. A més a més, és altament volàtil, inflamable i soluble en aigua.

- Pes molecular: 58,08 g/mol
- Punt d'ebullició: 56 °C
- Punt de fusió: -95 °C
- Densitat: 791 kg/m³
- Temperatura d'emmagatzematge: Temperatura ambient

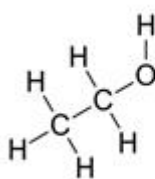


Imatge 18. Acetona

4.4.9. Etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)

L'etanol és un alcohol que es presenta en forma de líquid incolor en condicions normals. És un compost que s'evapora fàcilment i s'ha utilitzat per a la neteja dels elèctrodes d'acer, ja que dissol amb facilitat les possibles restes de polímer generat sobre les plaques.

- Pes molecular: 46,47 g/mol
- Punt d'ebullició: 78°C
- Punt de fusió: -114 °C
- Densitat: 789
- Temperatura d'emmagatzematge: Temperatura ambient



Imatge 19. Etanol

5. MÈTODE EXPERIMENTAL

En aquest capítol s'explica, de manera detallada, la metodologia experimental de l'estudi, la qual consta de diferents parts.

La finalitat del mètode experimental ha sigut obtenir mostres de PEDOT dopades amb 1-Cl i processar-les electroquímicament i microscòpicament. S'han obtingut mostres de PEDOT dopades amb un altre dopant catiònic, el (TMA)Cl, amb l'objectiu de comparar els resultats les dades obtingudes, efectuant els mateixos tractaments electroquímics i microscòpics.

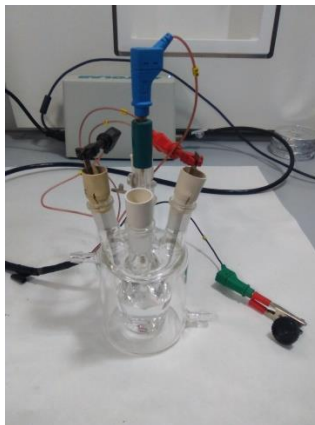
A més a més, s'ha estudiat el comportament electroquímic de mostres obtingudes de PEDOT sense cap tipus de tractament posterior a la seva obtenció. Alhora, s'han efectuat assajos microscòpics per determinar la morfologia superficial de mostres de PEDOT normals i desdopades.

El procediment que s'ha seguit és el següent:

- Determinar els paràmetres de generació de films de PEDOT.
- Generar, electroquímicament, mostres de PEDOT.
- Determinar els paràmetres de desdopat de les mostres de PEDOT obtingudes.
- Desdopar les mostres de PEDOT per poder efectuar el posterior dopatge catiònic.
- Dopar les mostres de PEDOT, un cop desdopades, amb els dopants catiònics citats anteriorment. També s'han dopat mostres, amb els dopants catiònics, que no s'han desdopat per comparar els resultats obtinguts d'electroactivitat i electroestabilitat. S'ha seguit el mateix procés de dopat que en el cas de les mostres que han estat prèviament desdopades.
- Efectuar ciclovoltaamperometries de control de 50 cicles, amb tots els tipus de mostres obtingudes, per obtenir dades per determinar l'electroactivitat i l'electroestabilitat de les mateixes. Aquest assaig també permet determinar el nivell de dopat de les mostres desdopades i dopades, posteriorment, amb els dopants catiònics utilitzats.
- Generar mostres de:
 - PEDOT normal.
 - PEDOT desdopat.
 - PEDOT desdopat i posteriorment dopat amb 1-Cl.
 - PEDOT desdopat i posteriorment dopat amb (TMA)Cl.

Aquestes mostres han estat generades en elèctrodes de treball específics per ser processades pel microscopi AFM i el microscopi SEM, amb la finalitat de determinar la morfologia superficial de les mateixes.

El muntatge sempre ha estat el mateix per a tots els assajos electroquímics (independentment del tipus de cel·la utilitzada), afavorint la mecanització d'aquest i podent processar diverses mostres per la mateixa dissolució, canviant tan sols l'elèctrode de treball. El muntatge és el següent:



Imatge 20. Muntatge habitual de la cel·la

- Elèctrode de referència: Es col·loca al centre de la cel·la.
- Contraelèctrode: Es col·loca a l'esquerra de l'elèctrode de referència.
- Elèctrode de treball: Es col·loca a la dreta de l'elèctrode de referència.

Les obertures de la cel·la que queden lliures s'han de tapar amb taps de goma sense fissures per evitar la introducció d'oxigen a la cel·la. Les plaques d'acer que actuen com a contraelèctrode i elèctrode de treball es fan passar per taps de goma als quals s'hi ha fet una petita fissura per on poder introduir les plaques, de manera que puguin encaixar amb les obertures de la cel·la i els elèctrodes quedin fixats en les posicions desitjades.

L'elèctrode de treball s'enfonsa en la dissolució en funció de l'àrea que es desitja que tingui el film polimèric. En el present estudi s'ha enfonsat 1 cm^2 de la placa que funciona com a elèctrode de treball, de manera que sempre s'han obtingut mostres d'aquesta superfície, podent variar lleugerament el valor de la mateixa. El contraelèctrode sempre ha d'estar lleugerament més enfonsat que l'elèctrode de treball per afavorir el flux de corrent elèctric. Els tres elèctrodes presents en el muntatge no s'han de tocar entre ells en cap cas, per assegurar-se que el flux de corrent circula per la dissolució. A més a més, l'elèctrode de referència sempre ha de tenir una obertura a l'ambient exterior de la cel·la.

Abans d'efectuar el muntatge i dur a terme qualsevol tècnica electroquímica, és necessari desoxigenar la solució (en tots els casos), ja que l'oxigen és molt electroactiu. La solució s'introdueix dins la cel·la utilitzant un embut de vidre. Seguidament, es tapen totes les obertures de la cel·la amb

taps de goma sense fissures exceptuant l'obertura central de la cel·la. Per aquesta obertura s'hi introdueix el borbollador, el qual es connecta amb el tub per on es fa circular el nitrogen gas.



Imatge 21. Muntatge per l'aplicació de nitrogen gas

S'aplica un flux de nitrogen gas ininterrompudament durant 10 minuts, a pressions molt baixes. Un cop passat aquest temps, es pot efectuar el muntatge de la cel·la anteriorment descrit.

5.1. Determinació dels paràmetres de generació

Per determinar els paràmetres de generació de les mostres de PEDOT, s'ha estudiat el comportament de la solució de generació, buscant el potencial òptim en el qual el monòmer s'oxida, sense arribar al punt on, a part de l'oxidació del monòmer, hi ha sobreoxidació del polímer que es genera.

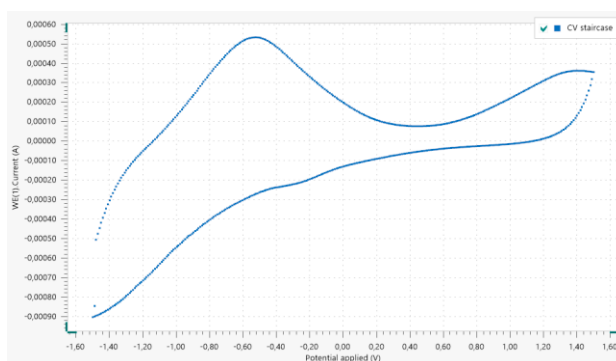
Aquesta determinació es duu a terme mitjançant una ciclovoltamperometria d'un cicle en la solució de generació amb els elèctrodes d'acer nets. La ciclovoltamperometria mostra un pic al final de la corba d'oxidació, existint dues zones planes abans i després del pic d'oxidació. Sobre aquest pic s'interpreta en potencial òptim d'oxidació del monòmer, d'acord amb l'objectiu d'aconseguir mostres de film de PEDOT que continguin el màxim de centres de càrrega actius, és a dir, amb la major zona làbil possible.

El concepte de labilitat s'explica com la capacitat del film de tenir centres de càrrega susceptibles de se dopats amb el contraió que neutralitza la càrrega en el dopat, com d'expulsar-lo en el desdopat. Si s'aplica un potencial major al descrit, moltes molècules del polímer es troben allunyades de la zona làbil i no expulsaran o acceptaran contraions en els processos redox aplicats, en contra dels interessos d'aquest estudi.

Per efectuar aquesta ciclovoltamperometria, primer és necessari determinar els límits de l'interval de potencial aplicat. La solució de generació consta d'acetonitril com a dissolvent, perclorat de liti com a

electròlit i l'EDOT com a monòmer. Es coneix que les dissolucions amb aquest dissolvent i aquest electròlit accepten potencials de fins a 1,6 V. Tanmateix, no es coneix a partir de quins valors de potencial negatiu es redueixen aquestes espècies, podent malbaratar la dissolució o interferint en el comportament electroquímic del monòmer.

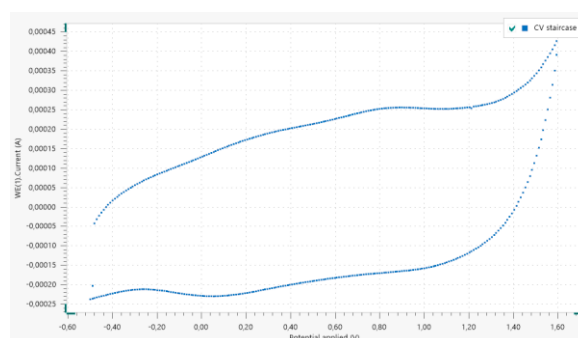
Per aquest motiu, s'ha efectuat una ciclovoltamperometria en una solució de 50 mL que conté acetonitril i perclorat de liti 0,01 mol/litre de concentració, aplicant valors de potencial de -1,5 V a 1,5 V en busca de pics de reducció (valls). El ciclovoltamperograma obtingut és el següent:



Gràfic 1. Ciclovoltamperograma d'un rang de potencial aplicat entre -1,5 V i 1,5 V

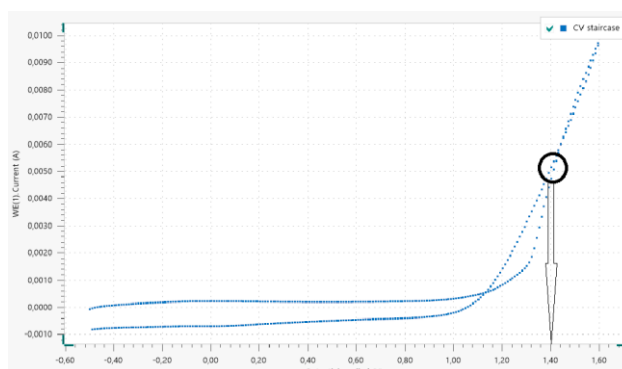
Amb l'obtenció de pics representatius de la corba de reducció, s'ha efectuat un seguit de ciclovoltamperometries en diverses solucions idèntiques, per descobrir a partir de quin valor de potencial negatiu no hi ha reducció de les espècies presents. S'han aplicat els rangs de potencial següents: -1,4 V a 1,6 V; -1,3 V a 1,6 V; -1,2 V a 1,6 V; -1,1 V a 1,6 V; -1,0 V a 1,6 V; -0,9 V a 1,6 V; -0,8 V a 1,6 V; -0,7 V a 1,6 V; -0,6 V a 1,6 V i -0,5 V a 1,6 V.

L'únic ciclovoltamperograma que no ha presentat un pic de reducció és el corresponent al rang de potencial aplicat de -0,5 V a 1,6 V (veure gràfic 2). Per tant, les ciclovoltamperometries aplicades a les solucions que contenen acetonitril com a dissolvent i perclorat de liti com a electròlit, s'han efectuat sota un rang de potencial aplicat, comprès entre -0,5 V i 1,6 V.



Gràfic 2. Ciclovoltamperograma d'un rang de potencial aplicat entre -0,5 V i 1,6 V

Un cop determinat aquest paràmetre, s'ha aplicat una ciclovoltaamperometria d'un cicle a la solució de generació per trobar el valor de potencial òptim d'oxidació del monòmer, d'acord amb els interessos anteriorment explicats. Aquest valor de potencial és el que es troba en el punt mig entre el punt d'inflexió de la corba d'oxidació i el pic de la corba d'oxidació (veure gràfic 3). A continuació es mostra el ciclovoltaamperograma d'aquesta prova amb el valor de potencial d'oxidació òptim assenyalat (veure gràfic 3).



Gràfic 3. Ciclovoltaamperograma. Ciclovoltaamperometria de la solució de generació

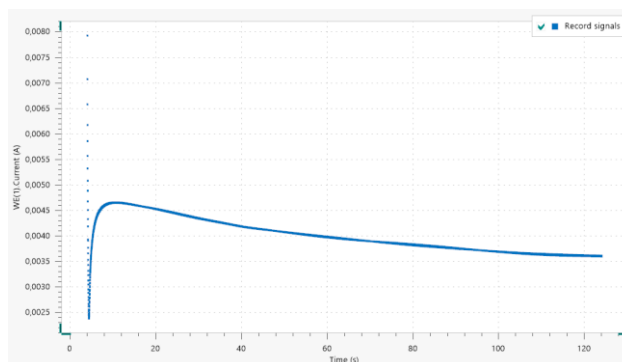
Analitzant la corba d'oxidació, s'ha decidit aplicar 1,4 V com a paràmetre de potencial fix en la cronoamperometria de generació de mostres de PEDOT. Aquest paràmetre ha estat definit i analitzat en estudis anteriors com el valor òptim d'aplicació en la generació de films de PEDOT en solucions que contenen 0,1 mol/litre de perclorat de liti i 0,01 mol/litre d'EDOT. En aquests mateixos estudis, el valor de la concentració del perclorat de liti (0,1 M) ha estat definit com el valor de concentració límit de dopant aniònic. Així doncs, s'ha treballat amb aquests paràmetres de generació.

5.2. Generació de PEDOT. Cronoamperometria oxidativa

Per generar les mostres de PEDOT, primer és necessari efectuar la solució de generació pertinent. Aquesta solució es compon per acetonitril (C_2H_3N) com a dissolvent, perclorat de liti ($LiClO_4$) com a electròlit i el monòmer de partida EDOT, com s'ha explicat.

La tècnica utilitzada per dur a terme la generació de mostres de PEDOT dopat amb l'anió perclorat (ClO_4^-) és una cronoamperometria de potencial oxidatiu (positiu).

Un cop el muntatge està correctament efectuat, s'inicia el procés de síntesi del film polimèric. La síntesi s'efectua per mitjà d'una cronoamperometria, aplicant un valor de potencial fix de 1,4 V durant 120 segons.



Gràfic 4. Cronoamperometria de generació de PEDOT

S'han aplicat 120 segons per assegurar que es crea una mostra de film amb la superfície específica òptima (relació entre l'àrea superficial total i la massa del film), que no permeti la sobreoxidació del polímer ja format i faciliti que els contraions dopants (anions perclorat) puguin accedir als màxims centres de càrrega. En el gràfic 4 s'observa com la intensitat s'estabilitza amb el temps a mesura que el monòmer s'oxida i es polimeritza, mentre que els anions de perclorat accedeixen als centres de càrrega generats.

5.2.1. Solució de generació de PEDOT

La dissolució de generació dels films de PEDOT, com s'ha esmentat anteriorment, consta d'acetonitril usat com a dissolvent, perclorat de liti usat com a electròlit i EDOT usat com a monòmer de partida. Aquesta dissolució conté una concentració de perclorat de liti de 0,1 mol/litre i una concentració d'EDOT de 0,01 mol/litre.

Es pesen 0,5321 g de perclorat de liti i s'introdueixen en un matràs aforat de 50 mL. Seguidament, s'introdueix un cert volum d'acetonitril, el suficient per dissoldre el perclorat de liti introduït. La mesura de l'EDOT s'ha fet sempre per pesada, encara que es troba en forma líquida, ja que és més fàcil obtenir un pes molt petit que un volum molt petit. Així doncs, s'han pesat 0,071 g d'EDOT i s'han introduït dins el matràs aforat. Un cop s'han dissolt totes les espècies presents en la mescla (pas ràpid), s'enrasa amb acetonitril fins als 50 mL de dissolució.

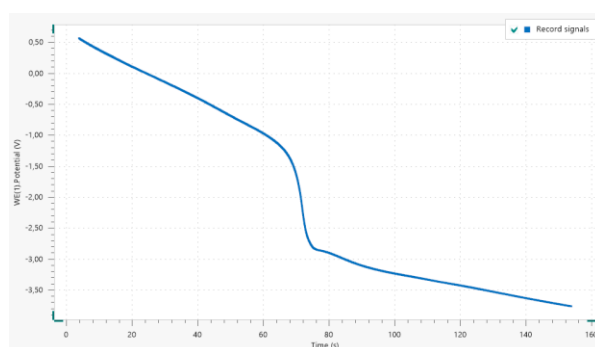
Un cop efectuat el muntatge de la cel·la, abans de dur a terme la síntesi, és necessari aplicar una ciclovoltaamperometria d'un cicle amb els elèctrodes d'acer nus. Aquest procediment indica si hi ha alguna espècie, present en la dissolució, que s'estigui oxidant o reduint fora dels valors previstos i, per tant, determinar si la solució és apta per dur a terme qualsevol tècnica electroquímica. El ciclovoltaamperograma d'aquesta prova ha de mostrar una senyal plana en la majoria de potencials, excepte en els potencials en els quals el monòmer s'oxida, on s'observa un pic pronunciat. Com s'ha determinat anteriorment, s'aplica un reang de potencials comprès entre els -0,5 V i 1,6 V. Aquesta prova és la mateixa que s'ha fet per determinar el potencial d'oxidació òptim (veure gràfic 3).

5.3. Determinació dels paràmetres de desdopat

Per determinar els paràmetres de desdopat, primer s'ha efectuat una cronopotenciometria en una cel·la que contingui una mostra de PEDOT i la solució que es farà servir per efectuar el procés de desdopat. La composició d'aquesta solució s'explica posteriorment.

S'aplica un valor d'intensitat fixe de -1mA per promoure la reducció del film, expulsant els anions perclorat, durant 120 segons (mateix temps de generació). Aquesta tècnica permet visualitzar el temps i els potencials en els quals l'elèctrode de treball, en el que hi ha dipositada la mostra de PEDOT, es polaritza. Aquest fet permet identificar el temps i el potencial que corresponen al moment on el grau de desdopat és màxim, definint així, els paràmetres que s'aplicaran a la cronoamperometria de desdopat.

El punt de polarització de l'elèctrode és fàcilment identificable, aquest correspon al moment on s'obté una forta davallada del potencial enregistrat (veure gràfic 5).



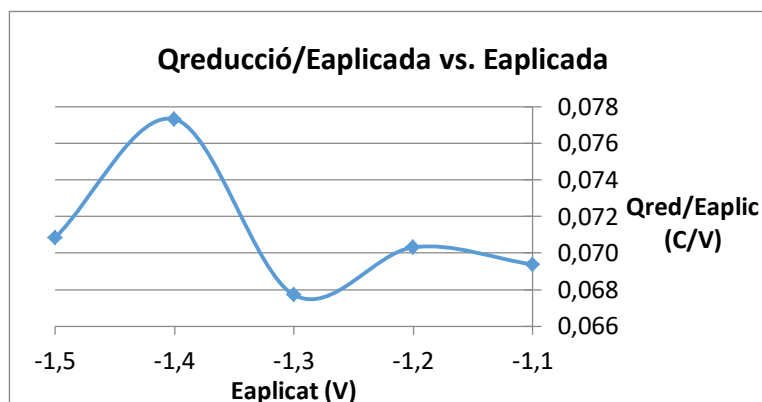
Gràfic 5. Cronopotenciograma. Cronopotenciometria de determinació de paràmetres de desdopat

El gràfic reflexa que el temps de polarització es troba en els 75 segons, aproximadament. El temps on el grau de potencial és màxim correspon al 95% del temps de polarització, pocs segons abans que el potencial decaigui amb força. Els valors de potencial corresponents al moment de polarització es troben en el rang comprès entre els -1,1 V i els -2,5 V. Per determinar el potencial de reducció en el qual el grau de desdopat és màxim, s'han efectuat cronoamperometries a diversos potencials negatius amb diverses mostres de PEDOT, per estudiar la càrrega de desdopat d'aquestes. Els potencials estudiats han sigut: -1,1 V; -1,2 V; -1,3 V; -1,4 V i -1,5 V. No s'han estudiat els comportaments del desdopat a potencials més negatius, ja que es podria malbaratar la mostra, la qual ha estat generada a 1,4 V. S'han recollit els valors de les càrregues de generació i de reducció (desdopat) i s'ha calculat la relació $Q_{\text{reducció}}/E_{\text{aplicat}}$. Els resultats han sigut els següents:

Taula 3. Càlculs $Q_{\text{reducció}}/E_{\text{aplicat}}$

Mostra	Q gen	Edesdop	Q reducció(desdopat)	Qreducció/Eaplicada
1	0,483137	-1,1	-0,076313	0,069376
2	0,509351	-1,2	-0,084376	0,070313
3	0,535002	-1,3	-0,088025	0,067712
4	0,582479	-1,4	-0,108237	0,077312
5	0,503667	-1,5	-0,106272	0,070848

Si es fa la representació de les relacions $Q_{\text{reducció}}/E_{\text{aplicat}}$ respecte al potencial de desdopat aplicat s'obté el següent gràfic:



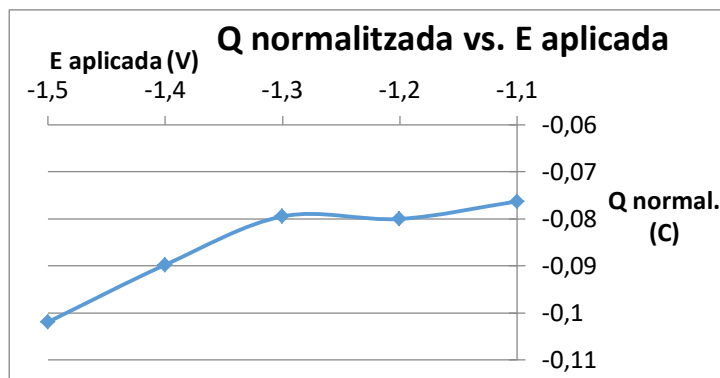
Gràfic 6. Qreducció/Eaplicada vs. Eaplicada

No obstant les dades reflectides en aquesta corba, el potencial que presenta una relació $Q_{\text{reducció}}/E_{\text{aplicat}}$ major, correspon a la mostra amb una major càrrega de generació, fet que no permet identificar amb garanties si aquest potencial correspon al de màxim grau de desdopat. En conseqüència, s'ha normalitzat la càrrega de reducció de cada mostra dividint-la per la relació entre la seva càrrega de generació i la càrrega de generació mínima de totes les mostres ($Q_{\text{gen.}}/Q_{\text{gen. mín.}}$).

Taula 4. Càlcul de la càrrega de reducció normalitzada

Mostra	Q gen	Edesdop	Q reducció(desdopat)	Qreducció/Eaplicada	Q reducció normalitzada
1	0,483137	-1,1	-0,076313	0,069376	-0,076313324
2	0,509351	-1,2	-0,084376	0,070313	-0,080033287
3	0,535002	-1,3	-0,088025	0,067712	-0,079491456
4	0,582479	-1,4	-0,108237	0,077312	-0,089776854
5	0,503667	-1,5	-0,106272	0,070848	-0,101940364

Si es representa la càrrega de reducció normalitzada de cada mostra en funció al potencial aplicat, s'obté el següent gràfic:



Gràfic 7. Q normalitzada vs. E aplicada

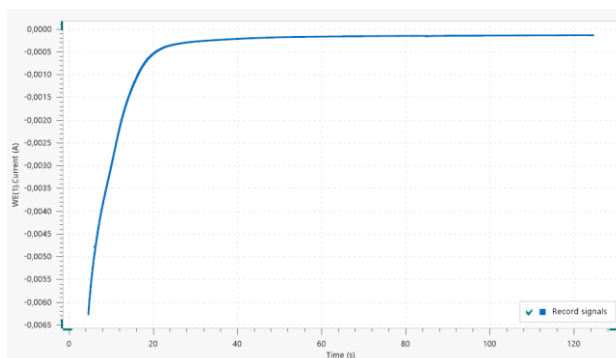
On s'observa que la major càrrega de reducció obtinguda correspon a la mostra que se li ha aplicat un potencial fix de -1,5 V a la conoamperometria de reducció (desdopat).

Així doncs, en les cronoamperometries de desdopat, s'ha decidit aplicar un valor de potencial reductiu de -1,5 V i un temps d'aplicació del potencial de 120 segons. Superant, amb escreix, el temps de màxim grau de desdopat de la cronopotenciometria i aplicant el mateix temps que en la cronoamperometria de generació, per assegurar que els màxims contraions de perclorat són expulsats de la xarxa polimèrica del film de PEDOT.

5.4. Procés de desdopat. Cronoamperometria reductiva

Per desdopat les mostres de PEDOT, primer és necessari efectuar la dissolució de desdopat pertinent. Aquesta solució es compon, únicament, per acetonitril com a dissolvent i perclorat de liti com a electròlit. Un cop obtinguda la dissolució, s'efectua el muntatge pertinent, utilitzant un elèctrode de treball sobre el qual hi ha una mostra de film de PEDOT prèviament generada.

Per dur a terme el procés de desdopat, s'efectua una cronoamperometria aplicant un potencial negatiu, provocant la reducció del film i, expulsant així, els anions perclorat de la zona làbil del film. Com s'ha explicat, el valor de potencial aplicat és de -1,5 V durant 120 segons. Els cronoamperogrames habituals obtinguts en aquest procés són com el següent:



Gràfic 8. Cronoamperograma. Cronoamperometria de desdopat

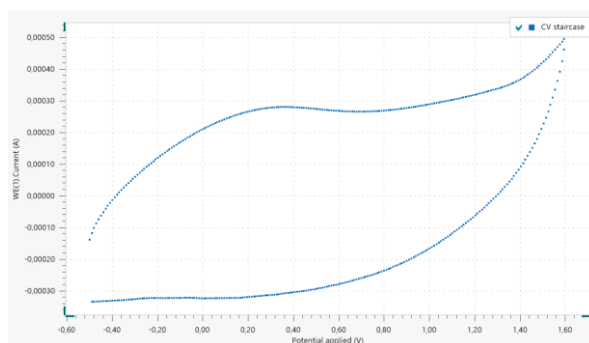
S'observa com la intensitat creix fins a estabilitzar-se, fent-se asimptòtica a zero, moment en el qual ja s'han expulsat els màxims anions perclorat per la reducció del film.

5.4.1. Solució de desdopat

La dissolució de desdopat dels films de PEDOT consta d'acetonitril usat com a dissolvent i perclorat de liti usat com a electròlit. Aquesta dissolució conté una concentració de perclorat de liti de 0,01 mol/litre.

Es pesen 0,05321 g de perclorat de liti i s'introdueixen en un matràs aforat de 50 mL. Seguidament, s'introdueix un cert volum d'acetonitril, el suficient per dissoldre el perclorat de liti introduït. Un cop s'ha dissolt el perclorat de liti introduït, s'enrasa amb acetonitril fins als 50 mL de dissolució.

Un cop estigui efectuat el muntatge, és necessari aplicar una ciclovoltaamperometria d'un cicle amb els elèctrodes d'acer nus, aplicant el rang de potencials definit de -0,5 V a 1,6 V. Aquest procediment indica si hi ha alguna espècie, present en la dissolució, que s'estigui oxidant o reduint fora dels valors previstos i, per tant, determinar si la solució és apta per dur a terme qualsevol tècnica electroquímica. El ciclovoltaamperograma d'aquesta prova ha de mostrar una senyal plana en la majoria de potencials, presentant un pic molt lleuger al final de la corba d'oxidació. El gràfic habitual que s'obté és el següent:



Gràfic 9. Ciclovoltaamperometria de la solució de desdopat

5.5. Procés de dopat catiònic. Cronoamperometria reductiva

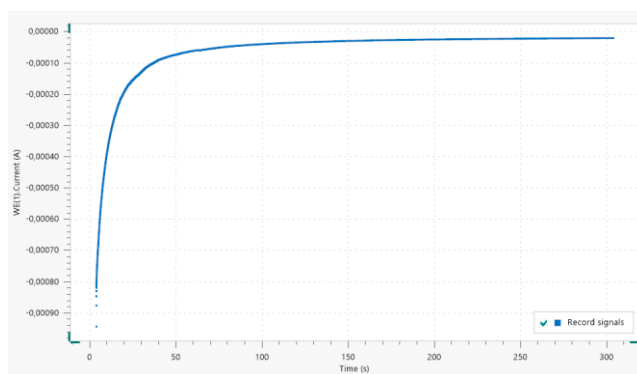
Per dopar les mostres de PEDOT, que han estat prèviament desdopades, primer és necessari efectuar la dissolució de dopat pertinent. Perquè aquest dopat sigui catiònic, la cronoamperometria aplicada ha de ser reductiva, com en el cas del procés de desdopat, el valor de potencial aplicat ha de ser negatiu per produir, novament, la reducció del polímer. No obstant això, els paràmetres de potencial aplicat i el temps d'aplicació d'aquest, són diferents que els del desdopat.

Com s'ha explicat al darrer apartat del capítol 3, la molècula de l'1-Cl només es pot dissoldre en aigua desionitzada. L'altre agent dopant catiònic que s'ha utilitzat per comparar els resultats obtinguts amb l'1-Cl, el (TMA)Cl, també s'ha dissolt en aigua desionitzada.

Es coneix, per estudis anteriors, que en aplicar potencials negatius més baixos a -0,5 V, es redueixen els hidrògens de l'aigua, apareixent H^+ que formen petites bombolles en la dissolució en qüestió. Aquest efecte interfereix en els estudis electroquímics. Així doncs, en les cronoamperometries de dopat catiònic, s'ha aplicat un potencial reductiu de -0,5 V per reduir el polímer, aportant electrons a les molècules d'aquest i creant polarons i bipolarons negatius, que provoquen la inserció dels cations d'aquests electròlits en la xarxa polimèrica per neutralitzar els centres de càrrega.

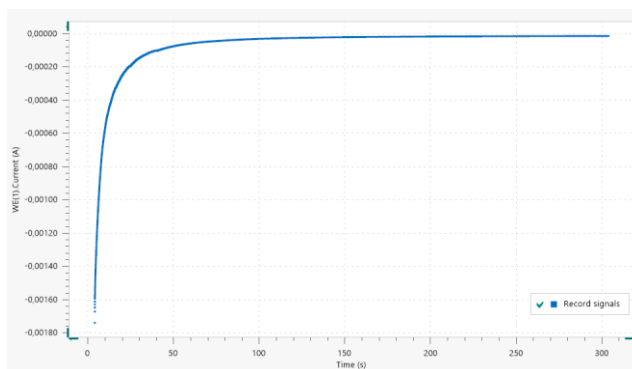
Aquests cations són més voluminosos que els de l'anió perclorat (especialment els de l'1-Cl), fet que provoca que tinguin més impediment estèric a l'hora d'introduir-se a la matriu polimèrica per accedir als centres de càrrega. Per aquest motiu, el temps d'aplicació d'aquesta cronoamperometria ha sigut de 300 segons per assegurar que el màxim de cations puguin arribar als centres de càrrega generats amb la reducció del polímer, en els dos tipus de dopat catiònic.

En el cas del dopat catiònic amb l'1-Cl, els cronoamperogrames obtinguts han sigut com el següent:



Gràfic 10. Cronoamperometria de dopat catiònic d'1-Cl

En el cas del dopat catiònic amb (TMA)Cl, els cronoamperogrames obtinguts han sigut com el següent:



Gràfic 11. Cronoamperometria de dopat catiònic de (TMA)Cl

5.5.1. Dissolució de dopat catiònic. 1-Cl

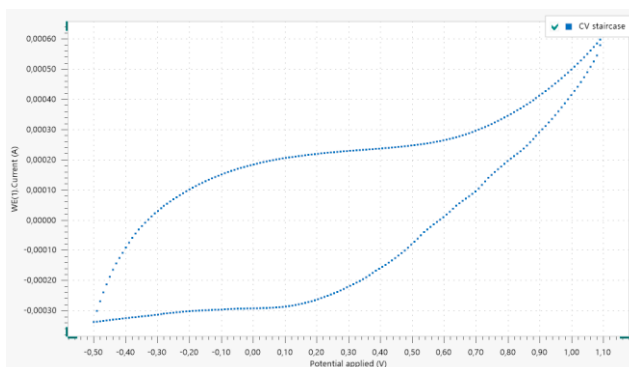
La dissolució del dopant catiònic 1-Cl, es constitueix pel propi 1-Cl com a electròlit i aigua desionitzada com a dissolvent. Com s'ha explicat, només es pot aconseguir dissoldre'l a concentracions molt baixes. Concretament, la concentració d'aquest és de 0,01 mol/litre.

Es pesen 0,0211 g d'1-Cl i s'introdueixen en un matràs aforat de 10 mL. Seguidament, s'enrasa amb aigua desionitzada als 10 mL

Per dissoldre el solut, es trasllada la solució a un pot de vidre de poc més volum que 10 mL i s'introdueix en un bany d'aigua desionitzada. Aquest mateix bany, es posiciona a dins de la capsa de seguretat del sonicador, introduint el transductor al si del bany. S'apliquen 6 cicles de 5 minuts per cicle de sonicació a una potència del 30 %. Passat aquest procés, i reduïda la mida de les partícules sòlides en suspensió, es retira el pot del bany i s'introdueix una mosca magnètica. Es fa passar per un agitador magnètic i calefactor a 300 rpm i 70 °C durant 30 minuts, aproximadament. Quan la solució tingui un aspecte homogeni, està llesta per ser utilitzada.

Abans d'aplicar qualsevol tractament electroquímic, és necessari efectuar una ciclovoltamperometria d'un sol cicle per comprovar que la dissolució es troba en bon estat, amb els elèctrodes d'acer nus. El rang de potencials aplicat, en totes les solucions que contenen aigua desionitzada com a dissolvent, és de -0,5 V a 1,1 V. S'ha explicat que a potencials menors de -0,5 V els hidrògens de l'aigua es redueixen. A més a més, a potencials majors de 1,1 V, l'oxigen de l'aigua s'oxida i es genera O₂ gas. Per aquest motiu, l'interval de potencial queda definit entre aquests valors degut a l'ús d'aigua desionitzada com a dissolvent.

Els ciclovoltamperogrames d'un cicle que s'obté en aquests casos, són com el següent:



Gràfic 12. Ciclovolтамperometria de solució de dopat catiònic d'1-Cl

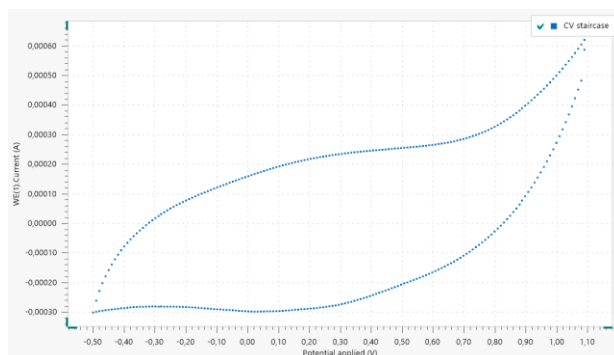
5.5.2. Dissolució de dopat catiònic. (TMA)Cl

La dissolució del dopant catiònic (TMA)Cl, es constitueix pel propi (TMA)Cl com a electròlit i aigua desionitzada com a dissolvent. Aquestes dissolucions s'han fet a la mateixa concentració que de del dopant catiònic d'interès (1-Cl), a mode comparatiu. Així, la concentració de (TMA)Cl en la solució és de 0,01 mol/litre.

Es pesen 0,01096 g d'aquest electròlit i s'introdueixen en un matràs aforat de 10 mL. Seguidament, s'introdueix aigua desionitzada, la suficient per dissoldre el sòlid introduït. Un cop dissolt, s'enrasa amb aigua desionitzada fins als 10 mL.

Abans d'aplicar qualsevol tractament electroquímic, és necessari efectuar una ciclovolтамperometria d'un sol cicle per comprovar que la dissolució es troba en bon estat, amb els elèctrodes d'acer nus. El rang de potencial aplicat també és de -0,5 V a 1,1 V.

Els ciclovolтамperogrames d'un cicle que s'han obtingut en aquests casos, són com el següent:



Gràfic 13. Ciclovolтамperometria de solució de dopat catiònic de (TMA)Cl

5.6. Ciclovoltamperometries de control. Assajos d'electroactivitat i electroestabilitat

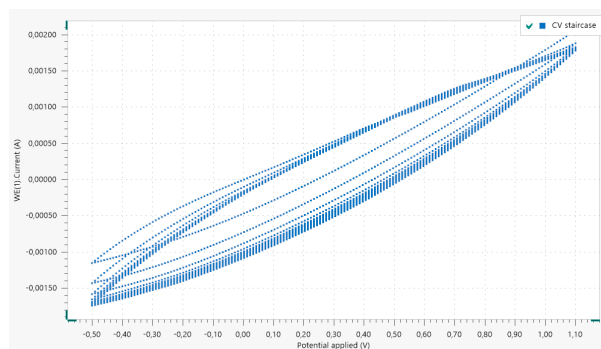
Les ciclovoltamperometries de control de “n” cicles, és una tècnica electroquímica que s'utilitza per determinar els valors de LEA (Loss of Electroactivity) amb el pas dels cicles, així com per determinar la càrrega que presenten les mostres amb el pas dels cicles. També es pot determinar la capacítància de les mostres.

No obstant això, en aquest estudi no ha sigut possible analitzar la capacítància per les mostres que contenen agents dopants, ja que aquesta tècnica implicant cicles d'oxidació i reducció que, consegüentment, porten el sistema cap a estats oxidats i reduïts. Arribar a estats oxidats implica la inserció de l'anió procedent de l'electròlit utilitzat en el polímer, no permetent determinar la capacítància específica de la mostra amb l'acció, únicament, del catió. Per dur a terme el càlcul de capacítància específica de les mostres dopades amb cations, és necessari efectuar un assaig de càrrega i descàrrega galvanostàtica sense arribar a portar al sistema fins a estats oxidats.

A mode comparatiu, s'han efectuat ciclovoltamperometries de 50 cicles en un rang de potencials comprès entre els -0,5 V i 1,1 V en totes les mostres processades. Partint dels -0,5 V per partir d'un estat reduït del sistema i portar-lo cap a potencials majors i positius en el procés d'oxidació fins als 1,1 V on l'estat del sistema és oxidat. Seguidament es retorna el sistema als -0,5 V, gradualment, promovent la reducció fins un estat reduït, novament, del sistema.

Per un cantó, s'han processat:

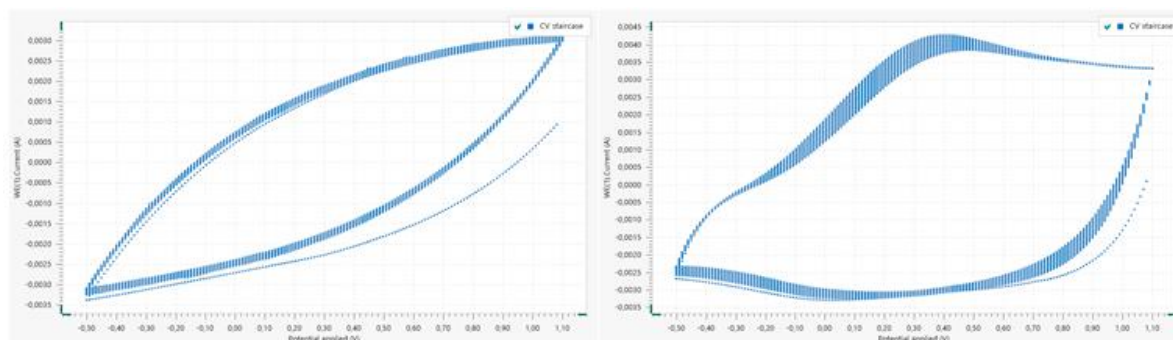
- 2 mostres generades, desdopades i dopades amb 1-Cl, en la solució de dopat d'aquest electròlit.
- 2 mostres generades, desdopades i dopades amb (TMA)Cl, en la solució de dopat d'aquest electròlit.
- 2 mostres generades, no desdopades i dopades amb 1-Cl, en la solució de dopat d'aquest electròlit.
- 2 mostres generades, no desdopades i dopades amb (TMA)Cl, en la solució de dopat d'aquest electròlit.



Gràfic 14. Exemple de ciclovoltamperometria de control de 50 en una mostra desdopada i dopada amb 1-Cl

Per un altre cantó, a mode d'estudi del comportament d'electroactivitat i electroestabilitat del PEDOT en diferents solucions de processat de la tècnica, s'han estudiat:

- 2 mostres de PEDOT en solució 0,1 M de perclorat de liti i acetonitril.
- 2 mostres de PEDOT en solució 0,1 M de perclorat de liti i aigua desionitzada.
- 2 mostres de PEDOT en solució 0,01 M de perclorat de liti i acetonitril.
- 2 mostres de PEDOT en solució 0,01 M de perclorat de liti i aigua desionitzada.



Gràfic 15. Exemple de ciclovoltamperometria de control de 50 cicles en solució 0,01 M i acetonitril (esquerra) i una en solució 0,1 M i acetonitril (dreta)

Mitjançant el software NOVA 2.1.2., s'han extret els valors de càrrega (reflectits en l'Annex) emmagatzemats en cada cicle i s'han graficat en funció dels cicles, i s'han avaluat i graficat els valors de LEA de cada mostra en funció dels cicles (cada 5 cicles). A més a més, en el cas de les mostres desdopades i dopades amb els dos dopants catiónics, s'ha pogut calcular els valors del nivell de dopatge que presenten.

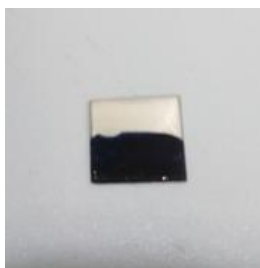
5.7. Assajos de Microscòpia AFM i SEM

S'han realitzat assajos AFM (Microscòpia de Forces Atòmiques) i SEM (Microscòpia Electrònica d'Escombrat) amb la finalitat d'obtenir imatges de la superfície de les mostres i poder relacionar la

topologia superficial i la seva morfologia amb la variació de l'electroactivitat i l'electroactivitat de les mateixes. En aquests dos assajos s'han estudiat:

- Una mostra de PEDOT.
- Una mostra de PEDOT desdopat.
- Una mostra de PEDOT desdopat i dopat amb 1-Cl.
- Una mostra de PEDOT desdopat i dopat amb (TMA)Cl.

En el cas dels assajos AFM, les mostres analitzades, han estat generades sobre elèctrodes de treball de 1cm^2 per poder ser processades pel microscopi (veure imatge 22).



Imatge 22. Elèctrode de treball recobert de film de PEDOT per ser processat pel microscopi AFM

En canvi, en el cas dels assajos SEM, les mostres analitzades, han estat generades sobre elèctrodes de treball encara més petits (veure imatge 23).



Imatge 23. Elèctrode de treball recobert de film de PEDOT per ser processat pel microscopi SEM

En els assajos de microscòpia AFM, mitjançant l'aplicació estadística del software NanoScope Analysis, es determinen els paràmetres de rugositat:

- Rugositat promig quadràtica (R_q): és la desviació mitjana de l'alçada presa en el pla de dades mitges.
- Rugositat mitja (R_a): és la mitjana aritmètica dels valors absoluts de les dades de rugositat recollida.
- Alçada de rugositat màxima (R_{max}): és la distància vertical del pic màxim a la vall més profunda en longitud de la mostra.

6. RESULTATS EXPERIMENTALS

En el present capítol es mostren tots els resultats obtinguts a partir dels assajos efectuats en el mètode experimental. Es realitza l'anàlisi dels mateixos a través de representacions gràfiques dels resultats, calculats a partir de les dades obtingudes experimentalment. S'han presentat i s'han interpretat les imatges obtingudes de les microscòpies AFM i SEM.

6.1. Electroactivitat i electroestabilitat. Ciclovoltamperometries de control de 50 cicles

A continuació, es mostren i s'analitza la evolució de la càrrega i el LEA (Loss of Electroactivity) pels diferents tipus de mostres que s'han generat en aplicar ciclovoltamperometries de control de 50 cicles, d'acord amb les citades en el capítol anterior.

Els valors calculats de LEA, corresponents a cada cicle, s'han obtingut per mitjà de la següent equació:

$$LEA = \frac{\Delta Q}{Q_{2n}} \quad (24)$$

On: ΔQ és la diferència entre la càrrega (C) del segon cicle i la càrrega (C) del cicle que es vol calcular; Q_{2n} és la càrrega (C) del segon cicle.

És precís definir que la magnitud complementària dels càlculs de LEA és l'electroestabilitat, essent:

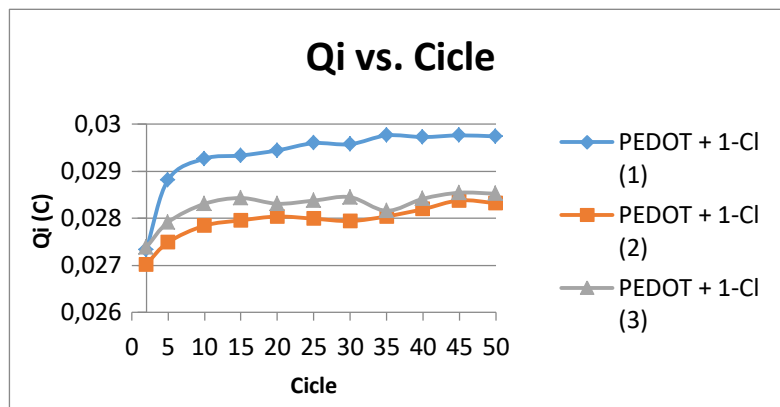
$$ES = 1 - LEA \quad (25)$$

S'escau especificar que, en els gràfics de càrrega vs. cicles, s'ha iniciat la representació de les càrregues a partir del segon cicle, que és el primer cicle en el qual ja hi ha electroactivitat representativa.

En canvi, en els gràfics de LEA vs. cicles, s'ha iniciat la representació dels valors calculats de LEA a partir del cinquè cicle, doncs al segon cicle tots els valors són zero, fet que no genera cap tipus d'informació.

Mostres desdopades i dopades, posteriorment, amb 1-Cl:

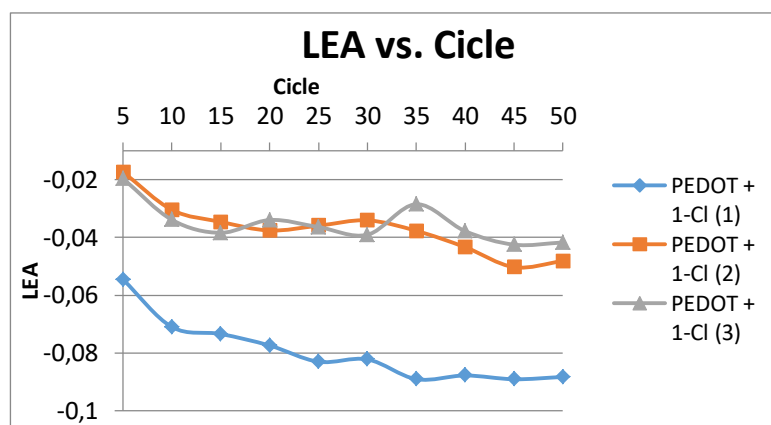
S'han generat, desdopat i dopat, amb cations d'1-Cl, 4 mostres per obtenir més nombre de valors representatius a comparar pel mateix tipus tractament, doncs aquest és d'especial interès pel present estudi. Una de les 4 mostres s'ha desestimat per presentar valors de càrrega especialment anòmals. El motiu d'aquest fet pot haver estat un mal procés de generació de la mostra. L'evolució de la càrrega amb el cicles es representa en el següent gràfic:



Gràfic 16. Qi vs. Cicle de les mostres desdopades i dopades amb 1-Cl

S'observa com, amb el pas dels cicles redox, les càrregues de les tres mostres obtingudes augmenten, mantenint-se quasi bé constants en els darrers cicles.

L'evolució dels valors de LEA amb el cicles es representa en el següent gràfic:

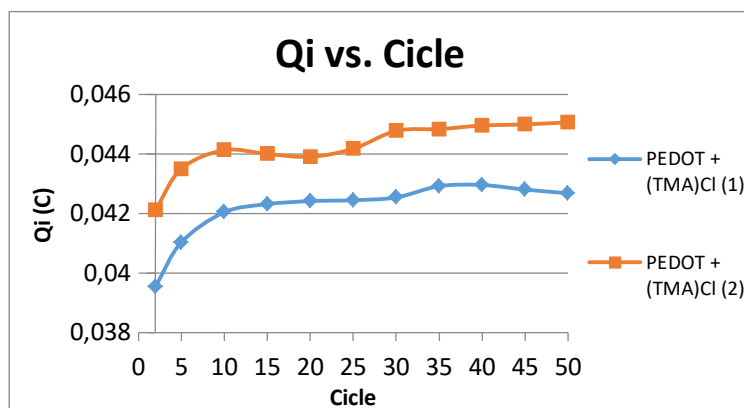


Gràfic 17. LEA vs. Cicle de les mostres desdopades i dopades amb 1-Cl

Si s'estudien les tendències dels valors de LEA, s'observa com, en les tres mostres, la tendència és disminuir amb el pas dels cicles. Fet que reflexa una disminució de la pèrdua d'electroactivitat. Això es pot interpretar, també, com un augment de l'electroestabilitat, d'acord amb l'equació 25.

Mostres desdopades i dopades, posteriorment, amb (TMA)Cl:

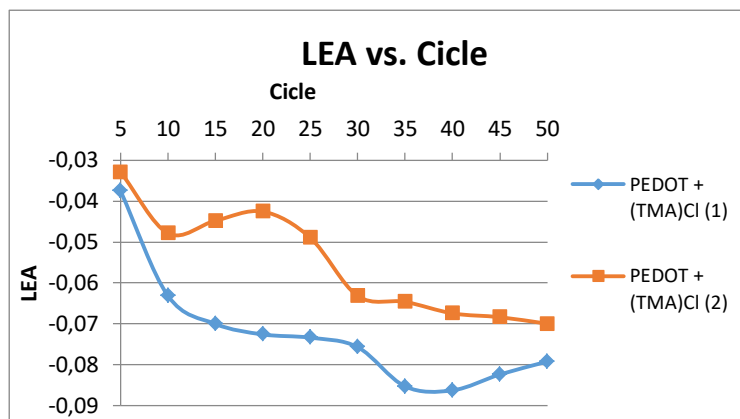
S'han generat, desdopat i dopat amb cations TMA^+ , 2 mostres de PEDOT. L'evolució de la càrrega amb el cicles es representa en el següent gràfic:



Gràfic 18. Q_i vs. Cicle de les mostres desdopades i dopades amb (TMA)Cl

S'observa també, com la càrrega augmenta en ambdós casos amb el pas dels cicles redox fins establitzar-se lleugerament als cicles finals.

L'evolució dels valors de LEA amb el cicles es representa en el següent gràfic:

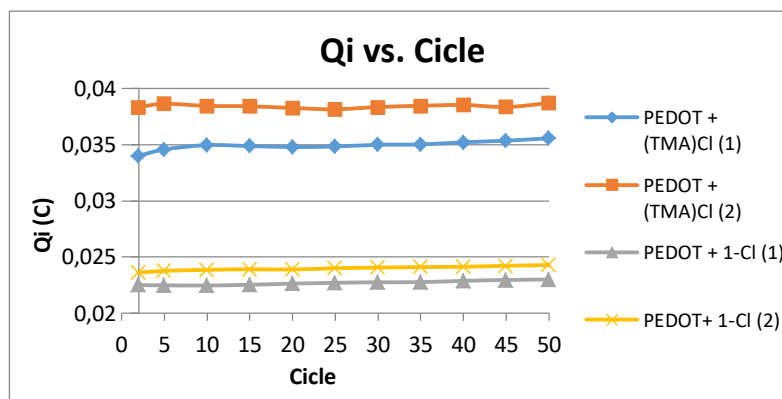


Gràfic 19. LEA vs. Cicle de les mostres desdopades i dopades amb (TMA)Cl

Es pot apreciar com els valors de LEA tendeixen a disminuir amb el pas dels cicles, podent presentar certs augments en alguns cicles. Fet que reflexa una disminució de la pèrdua d'electroactivitat. Es pot interpretar, també com en el cas de les mostres dopades amb 1-Cl, com un augment de l'electroestabilitat.

Mostres no desdopades i dopades amb 1-Cl i (TMA)Cl:

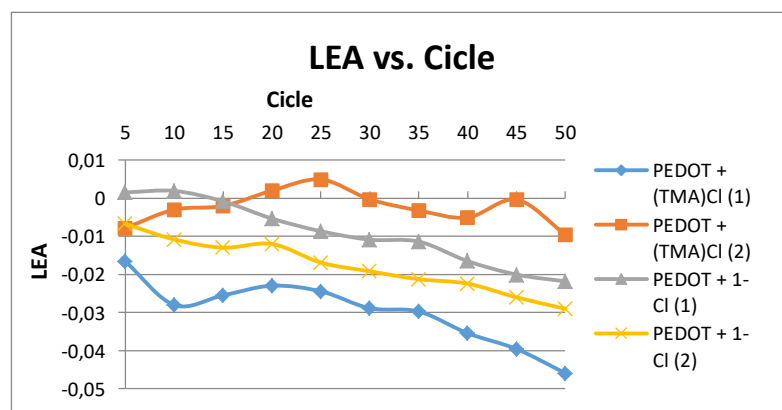
S'han generat, sense desdopar, i s'han dopat amb cations TMA^+ , 2 mostres de PEDOT i, amb cations de l'1-Cl, altres dues mostres de PEDOT. L'evolució de la càrrega amb el cicles es representa en el següent gràfic:



Gràfic 20. Qi vs. Cicle de les mostres no desdopades i dopades amb 1-Cl i (TMA)Cl

Es pot apreciar com els valors de les càrregues es mantenen estacionaris amb el pas dels cicles, en ambdós tipus de dopats sense desdopat previ. S'observa clarament com els valors obtinguts de la càrrega en el cas dels dopats efectuats amb (TMA)Cl són considerablement majors.

L'evolució dels valors de LEA amb el cicles es representa en el següent gràfic:



Gràfic 21. LEA vs. Cicle de les mostres no desdopades i dopades amb 1-Cl i (TMA)Cl

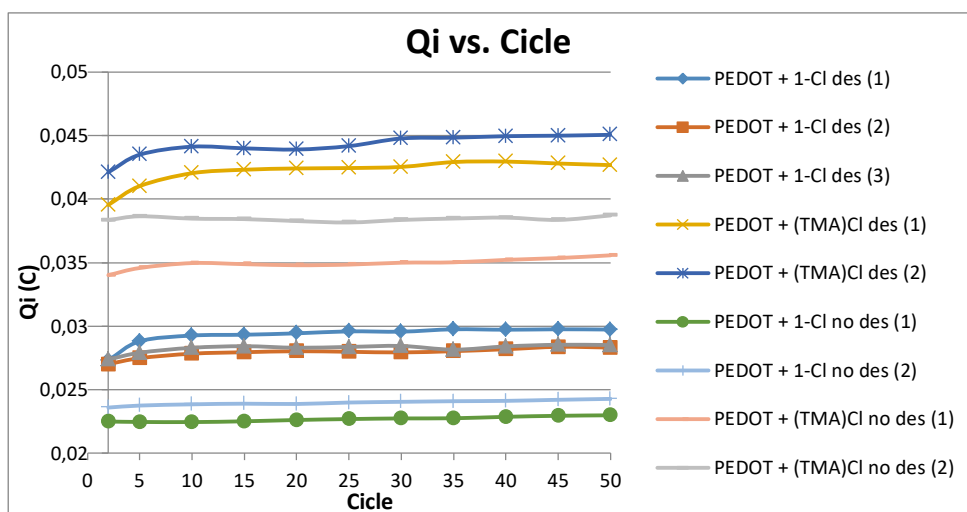
En tots els casos la tendència dels valors calculats de LEA és descendent. Exceptuant el comportament de la mostra (2) dopada amb el catió TMA^+ , en la qual el valor de càrrega al 50è cicle és lleugerament més petit que el valor al 5è cicle. La tendència d'aquesta mostra és augmentar i disminuir alternativament, sense definir un comportament clar. En general, es pot afirmar que la

tendència dels valors de LEA amb el pas dels cicles és de disminució. Per tant, es redueix la pèrdua d'electroactivitat, o anàlogament, s'augmenta l'electroestabilitat.

Comparació dels resultats de les mostres anteriors, desdopades i no desdopades, amb dopats d'1-Cl i (TMA)Cl:

S'han representat un gràfic conjunt de càrrega vs. cicle i un gràfic de LEA vs. cicle pels comportaments de totes les mostres presentades fins ara, a mode comparatiu.

L'evolució de la càrrega amb el cicles es representa en el següent gràfic:



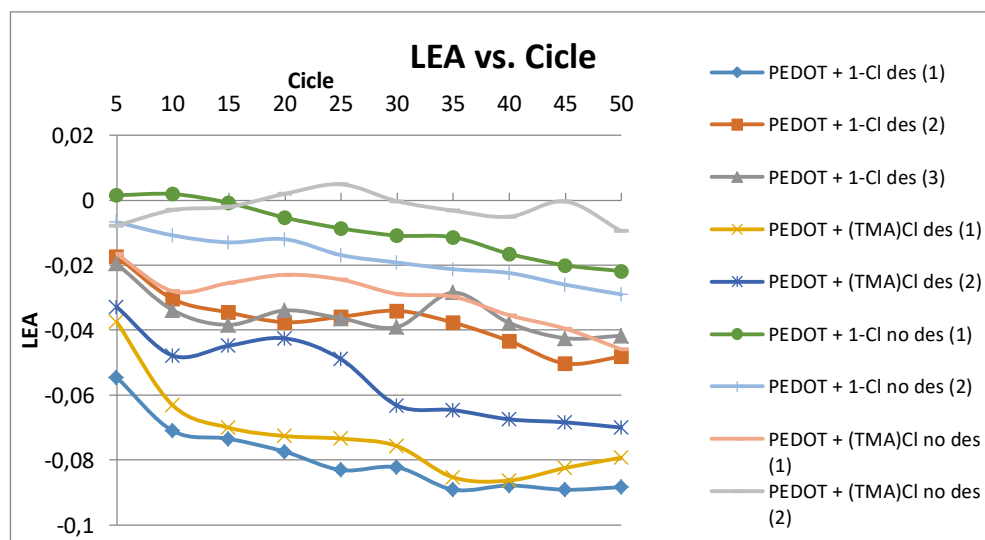
Gràfic 22. Qi vs. Cicle de totes les mostres, desdopades o no, i dopades amb 1-Cl o (TMA)Cl

Es pot apreciar com, en el cas de les mostres que s'han desdopat abans del dopat catiònic, les càrregues a l'últim cicle són lleugerament superiors a les càrregues al 2n cicle. Obtenint valors de càrregues majors en el cas de les mostres dopades amb (TMA)Cl, que no pas amb les mostres dopades amb 1-Cl.

En canvi, les mostres que no han sigut desdopades abans del dopat catiònic, no presenten cap tipus d'evolució apreciable en les seves càrregues amb el pas dels cicles. Els valors de les càrregues de les mostres dopades amb (TMA)Cl segueixen sent superiors als obtinguts amb el dopat catiònic de l'1-Cl.

Val la pena especificar que els valors de càrrega registrats en tots els cicles de les mostres que no han estat desdopades i han sigut dopades amb (TMA)Cl són majors que els valors de càrrega obtinguts per les mostres que si han estat desdopades i posteriorment dopades amb 1-Cl.

L'evolució dels valors de LEA amb el cicles es representa en el següent gràfic:



Gràfic 23. LEA vs. Cicle de totes les mostres, desdopades o no, i dopades amb 1-Cl o (TMA)Cl

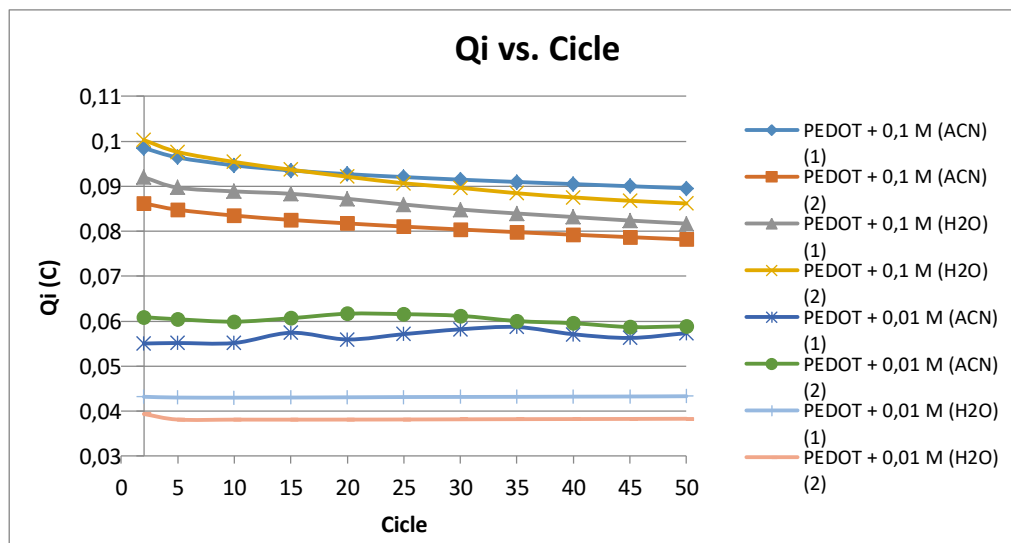
En el gràfic es pot apreciar com, la tendència general de l'evolució dels valors obtinguts de LEA en tots els casos és descendent, alhora que tots els valors a l'últim cicle són negatius. És a dir, la diferència entre la càrrega del 2n cicle i l'últim, és negativa, reflectint un augment de càrrega per totes les mostres estudiades. Conseqüentment, en totes les mostres, desdopades o no, s'aprecia la disminució de la seva pèrdua d'electroactivitat amb el pas dels cicles, és a dir, guanyen electroestabilitat.

Mostres de PEDOT normal:

Paral·lelament, com s'ha explicat en el mètode experimental, s'ha generat mostres de PEDOT normal a les que se'ls hi ha aplicat també, ciclovoltamperometries de control de 50 cicles, modificant les concentracions de l'electròlit perclorat de liti i el dissolvent (acetonitril o aigua desionitzada). L'objectiu ha sigut comparar el comportament electroquímic de les mostres que han sigut desdopades (o no) i dopades amb dopants catiònics, amb el comportament de les mostres de PEDOT en l'estat conductor que els confereix únicament la síntesi electroquímica, sense aplicar cap tractament posterior. D'acord amb el mètode experimental, les ciclovoltamperometries de control de 50 cicles efectuades en mostres de PEDOT sense tractar, han sigut:

- 2 mostres de PEDOT en solució 0,1 M de perclorat de liti i acetonitril.
- 2 mostres de PEDOT en solució 0,1 M de perclorat de liti i aigua desionitzada.
- 2 mostres de PEDOT en solució 0,01 M de perclorat de liti i acetonitril.
- 2 mostres de PEDOT en solució 0,01 M de perclorat de liti i aigua desionitzada.

L'evolució de la càrrega amb el cicles es representa en el següent gràfic:



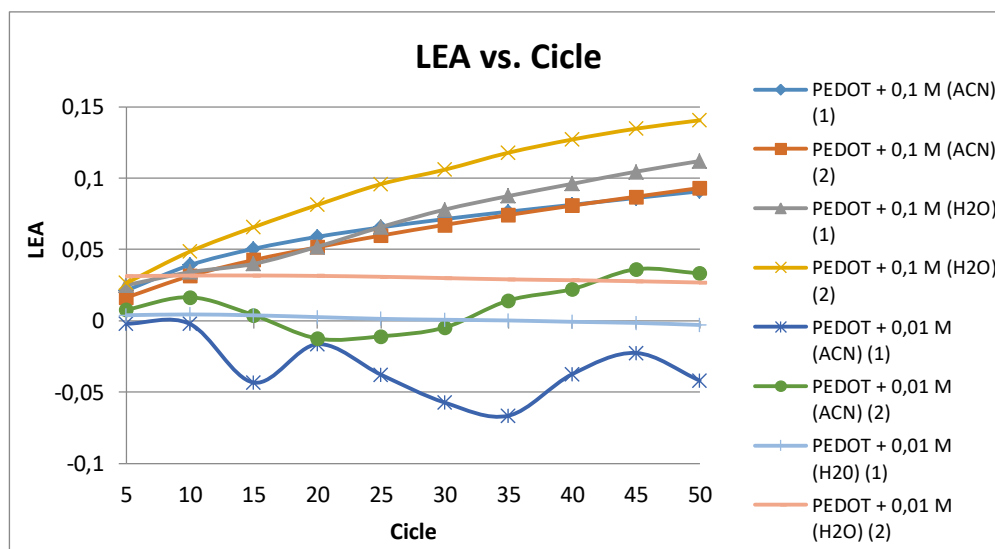
Gràfic 24. Qi vs. Cicle de totes les mostres de PEDOT processades en diverses solucions

S'aprecia com, en el cas de les mostres que s'han processat en solucions de concentració de perclorat de liti de 0,1 mol/litre, els valors de les càrregues obtingudes amb el pas dels cicles, disminueixen. Presentant valors de càrregues superiors les mostres que s'han processat en solucions que contenen acetonitril com a dissolvent.

En canvi, les mostres processades en solucions de concentració 0,01 mol/litre presenten valors de càrrega amb el pas dels cicles que no presenta variació significativa. En aquest cas, els valors de la càrrega d'aquestes mostres són sensiblement majors en el cas de les solucions que contenen acetonitril com a dissolvent.

En general, les mostres processades en solucions de concentració 0,1 M presenten valors de càrregues superiors. És natural ja que la solució, al tenir més concentració d'electròlit, més anions poden entrar a la xarxa polimèrica durant la oxidació, com més en podran sortir en la reducció. Presentant valors de càrrega neta del cicle sencer majors.

L'evolució dels valors de LEA amb el cicles es representa en el següent gràfic:



Gràfic 25. LEA vs. Cicle de totes les mostres de PEDOT processades en diverses solucions

Segons es pot apreciar al gràfic, la tendència de la majoria de mostres processades és augmentar els valors calculats de LEA amb el pas dels cicles. No obstant això, en dues mostres que s'han processat en solució 0,01 mol/litre i acetonitril, les tendències obtingudes són molt irregulars. La tendència (1) d'aquestes mostres presenta un valor de LEA al cicle 50 negatiu i inferior a l'obtingut al cicle 5, és a dir, augmenta la seva càrrega amb el pas dels cicles i disminueix la seva pèrdua d'electroactivitat, amb el que està guanyant electroestabilitat. No obstant això, la mostra (2) igualment processada i obtinguda, presenta el comportament contrari a la mostra (1).

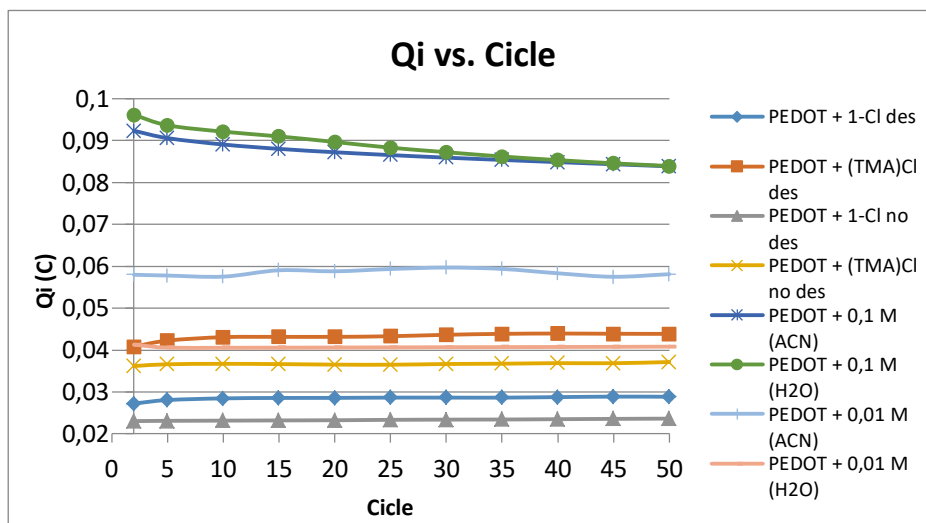
Les mostres processades en solucions de concentració 0,01 mol/litre i aigua desionitzada també disminueixen els valors calculats de LEA, tot i que linealment, amb pas dels cicles. Així doncs, també disminueixen la seva pèrdua d'electroactivitat, guanyant electroestabilitat.

En el cas de les mostres de concentracions 0,1 mol/litre, independentment del dissolvent emprat en la dissolució, aquestes presenten un augment dels valors calculats de LEA. Per tant, s'interpreta que les mostres processades en solucions de concentració 0,1 mol/litre, augmenten la pèrdua d'electroactivitat i, conseqüentment, perden electroestabilitat.

Resum dels valors mitjans de tots els tipus de mostres processades:

Finalment, a mode de resum i comparativa general visual, s'han representat els valors obtinguts de tots els assajos de ciclovoltamperometries de control de 50 cicles efectuats que ja s'han analitzat. S'han calculat els valors mitjans de càrrega amb els cicles, així com els valors mitjans dels valors calculats de LEA per a cada tipus d'assaig, per evitar una aglomeració de tendències que dificultessin la lectura de les mateixes. Així doncs, els valors mitjans dels comportaments de cada tipus d'assaig són els que s'hi representen.

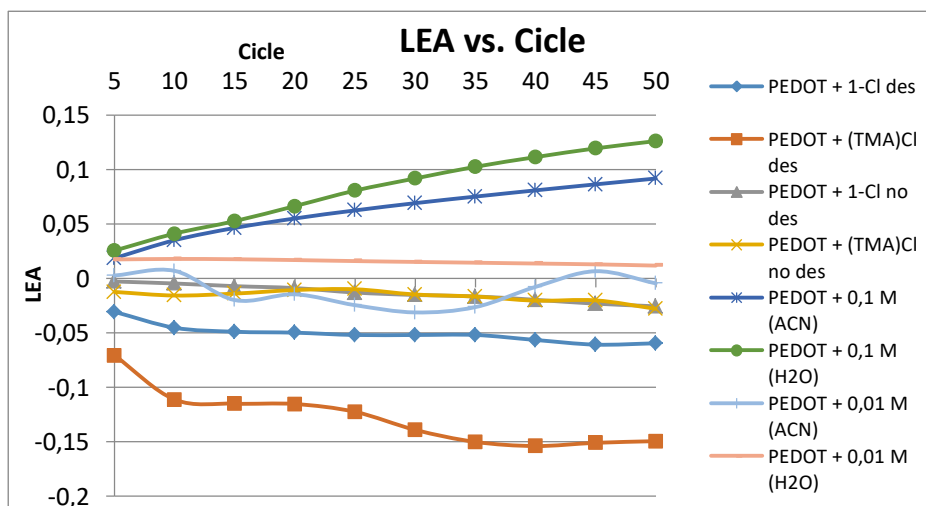
L'evolució de la càrrega amb el cicles es representa en el següent gràfic:



Gràfic 26. Qi vs. Cicle. Representació mitjana de les tendències de tots els tipus de mostra

S'aprecia la diferència esglaonada dels valors de càrrega amb cada tipus de mostra, fent-se evident que les mostres que major càrrega presenten són les que han estat simplement generades i processades en solucions 0,1 M de perclorat de liti. Essent lleugerament major la càrrega mitjana obtinguda en les mostres processades amb aigua desionitzada.

L'evolució dels valors de LEA amb el cicles es representa en el següent gràfic:



Gràfic 27. Qi vs. Cicle. Representació mitjana de les tendències de tots els tipus de mostra

Els valors de LEA més atractius els presenten les tendències mitjanes de les mostres que han estat desdopades i dopades amb cations. Encara que tenen valors de càrrega relativament petits, tant en el cas de les mostres dopades amb 1-Cl, com en el cas de les mostres dopades amb (TMA)Cl, l'evolució

dels valors de LEA amb els cicles es tradueix en un augment de la càrrega i una disminució de la pèrdua d'electroactivitat, és a dir, un augment d'electroestabilitat.

6.2. Doping level

S'ha efectuat el càlcul del doping level de les mostres dedopades i dopades, posteriorment, amb cations procedents de l'electròlit 1-Cl. A més a més, s'han comparat els resultats obtinguts amb els valors calculats del doping level de les mostres que han sigut desdopades i dopades, posteriorment, amb cations procedents de l'electròlit (TMA)Cl.

El dòping level representa el nombre de cations incorporats als centres de càrrega per unitat de PEDOT. Els valors calculats es mostren en percentatges i els valors mitjans del doping level per cada tipus de mostra s'han acompanyat de la desviació estàndard. Les taules de càlcul utilitzades s'adjunten a l'Annex.

El doping level es calcula amb la següent equació:

$$dl = \frac{2 \times Q_{\text{perduda en 2n cicle}}}{(Q_{\text{gen}} - Q_{\text{desdop}})} \quad (26)$$

On $Q_{\text{perduda en 2n cicle}}$ (C) és la suma de la càrrega del semicicle d'oxidació i la càrrega del semicicle d'oxidació (en valor absolut) que presenta el segon cicle. Q_{gen} (C) és la càrrega obtinguda en la generació. Q_{desdop} (C) correspon a la càrrega obtinguda en el procés de desdopat (en valor absolut).

Mentre que la desviació estàndard es calcula amb la següent equació:

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (27)$$

On N és el numero de valors de doping level obtinguts, x_i són cadascun d'aquests valors obtinguts i \bar{x} és el valor mitjà dels doping level calculats.

Doping level en el dopat catiònic d'1-Cl (3 mostres):

- Mostra 1: dl = 13,891 %
- Mostra 2: dl = 12,335 %
- Mostra 3: dl = 13,646 %
- Mitjana i desviació estàndard: $13,290 \pm 0,837$ %

Doping level en el dopat catiònic de (TMA)Cl (2 mostres):

- Mostra 1: dl = 17,397 %
- Mostra 2: dl = 18,544 %
- Mitjana i desviació estàndard: $17,970 \pm 0,811$ %

Comparació dels doping level obtinguts:

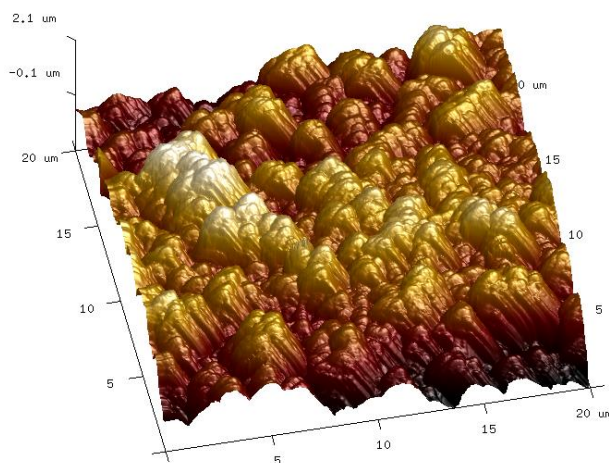
Es pot apreciar, clarament, que els doping level obtinguts per a cadascuna de les mostres dopades amb cations TMA^+ , així com el valor mitjà, són superiors als doping level obtinguts en les mostres que han estat dopades amb els cations procedents de la molècula d'1-Cl. Aquest fet es pot ser explicat per l'impediment estèric dels cations de l'1-Cl per accedir als centres de càrrega, enfront a l'impediment estèric que té el catió TMA^+ . El catió de l'1-Cl és una molècula molt més gran que el catió TMA^+ .

No obstant això, el doping level que presenta l'1-Cl és suficientment significatiu per considerar-lo com un bon valor de doping level, sempre que es tingui en compte que aquest mètode de dopat és el primer que s'ha experimentat per al dopatge catiònic del PEDOT amb la molècula d'1-Cl. Així doncs, els valors obtinguts en l'anàlisi del dòping level del catió de l'1-Cl en el PEDOT no difereixen en gran quantitat dels valors obtinguts del doping level del PEDOT dopat amb TMA^+ . Fet positiu si es considera que el catió de la molècula d'1-Cl té molt més volum que el catió del (TMA)Cl i, per tant, té molt més impediment a la introducció de la xarxa polimèrica per efectuar el dopat, com s'ha explicat.

6.3. AFM

S'ha realitzat la interpretació de les imatges obtingudes per l'AFM d'acord amb els paràmetres que les defineixen:

PEDOT PUR



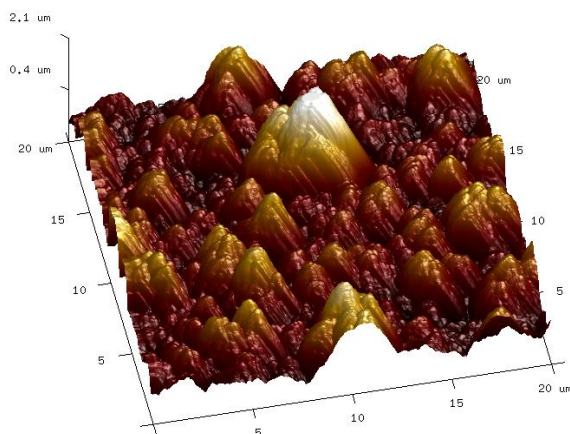
Imatge 24. Representació 3D de la topografia superficial realitzada amb microscòpia AFM d'una mostra de PEDOT normal

Rugositats:

- $R_a = 469 \text{ nm}$
- $R_q = 591 \text{ nm}$
- $R_{max} = 3877 \text{ nm}$

Aquesta és una imatge 3D amb moltes zones elevades (les zones clares són els pics i les zones fosques les valls), força compactes. És el perfil habitual dels films de PEDOT.

PEDOT desdopat



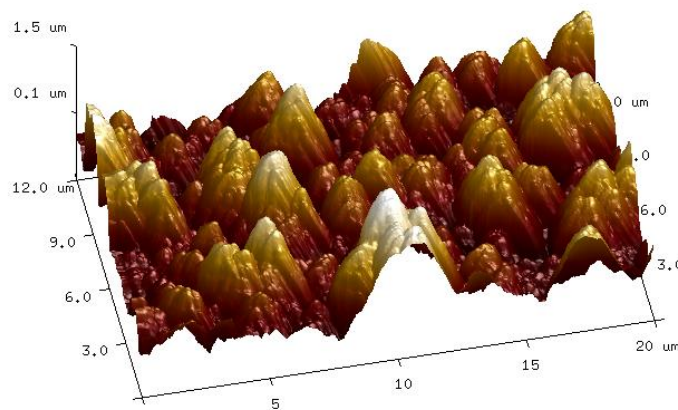
Imatge 25. Representació 3D de la topografia superficial realitzada amb microscòpia AFM d'una mostra de PEDOT desdopat

Rugositats:

- $R_a = 365 \text{ nm}$
- $R_q = 471 \text{ nm}$
- $R_{\text{max}} = 3229 \text{ nm}$

En aquesta imatge el perfil del film és més obert ja que abunden les zones enfosquides o més profundes. A més s'ha reduït la rugositat.

Però en el registre d'una altra zona, la rugositat es veu més afectada i les zones elevades són més abundants:



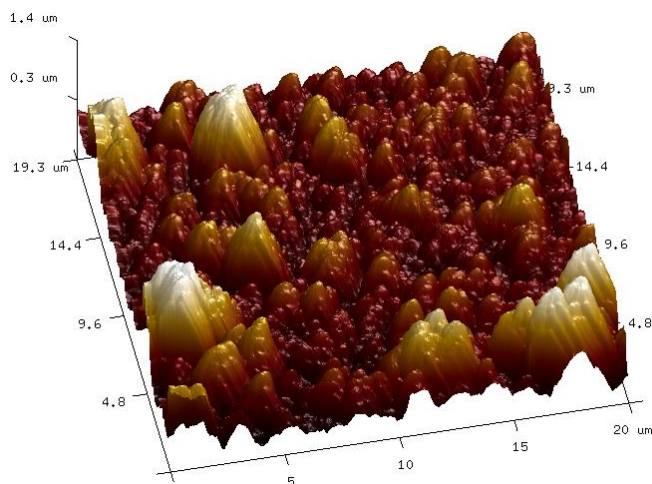
Imatge 26. Representació 3D de la topografia superficial realitzada amb microscòpia AFM d'una mostra de PEDOT desdopat (zona diferent a la estudiada en la imatge 25)

Rugositats:

- $R_a = 338 \text{ vs } 365 \text{ nm}$
- $R_q = 417 \text{ vs } 471 \text{ nm}$
- $R_{\text{max}} = 2466 \text{ vs } 3229 \text{ nm}$

Les dues imatges corresponen a la mateixa mostra però la segona és més representativa que la primera en la morfologia esperada de la superfície de PEDOT desdopat. No obstant, la rugositat d'aquesta segona es redueix molt respecte a la primera (particularment R_{max}).

PEDOT dopat amb 1-Cl



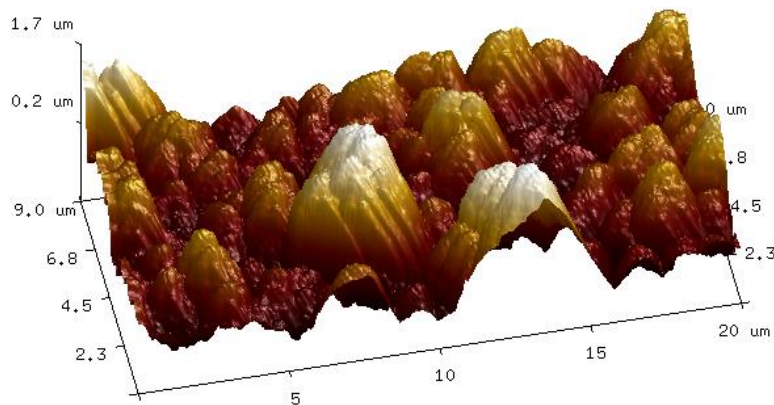
Imatge 27. Representació 3D de la topografia superficial realitzada amb microscòpia AFM d'una mostra de PEDOT desdopat i dopat amb 1-Cl

Rugositat:

- $R_a = 241 \text{ nm}$
- $R_q = 324 \text{ nm}$
- $R_{\text{max}} = 2145 \text{ nm}$

Aquesta és la millor imatge i es poden veure canvis morfològics. S'observen moltes zones elevades però més petites que en el PEDOT normal, així com l'aparició de molts espais oberts entre elles per la gran quantitat de zones enfosquides. A més la rugositat es redueix força respecte al PEDOT pur i al PEDOT desdopat.

PEDOT dopat amb (TMA)Cl



Imatge 28. Representació 3D de la topografia superficial realitzada amb microscòpia AFM d'una mostra de PEDOT desdopat i dopat amb (TMA)Cl

Rugositat:

- $R_a = 366 \text{ nm}$
- $R_q = 470 \text{ nm}$
- $R_{max} = 2671 \text{ nm}$

És la única imatge de la que es disposa. Recorda molt a la segona imatge del PEDOT desdopat, incloent la rugositat. Sembla que (TMA)Cl omple més els espais entre cadenes del film que el 1-Cl. Per això s'observen més zones elevades.

Amb aquestes imatges s'observen canvis morfològics subtils que s'ha intentat esbrinar amb la interpretació dels assaigs SEM.

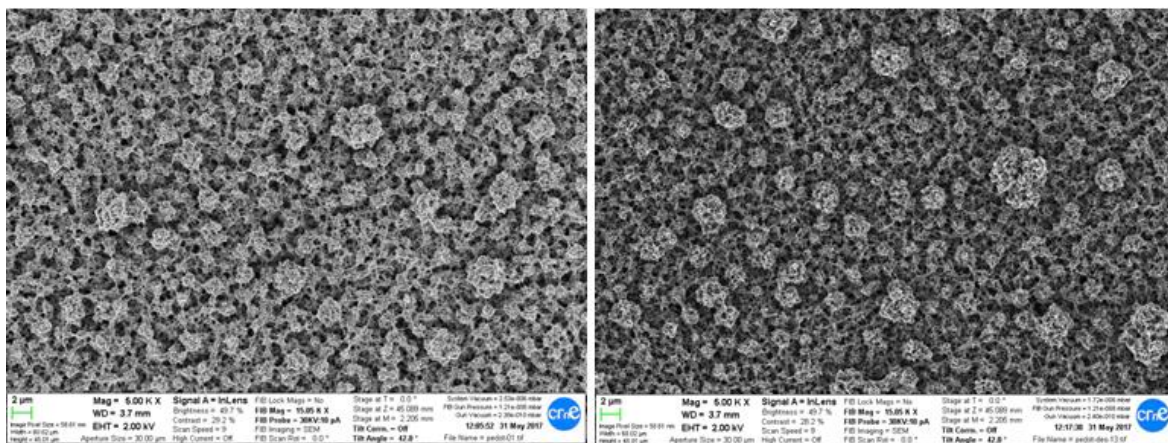
6.4. SEM

Per dur a terme l'anàlisi de les mostres processades pel SEM, s'han presentat imatges de les quatre mostres processades i s'han interpretat, a diferents augments: $\times 5.000$, $\times 10.000$, $\times 50.000$ i $\times 100.000$.

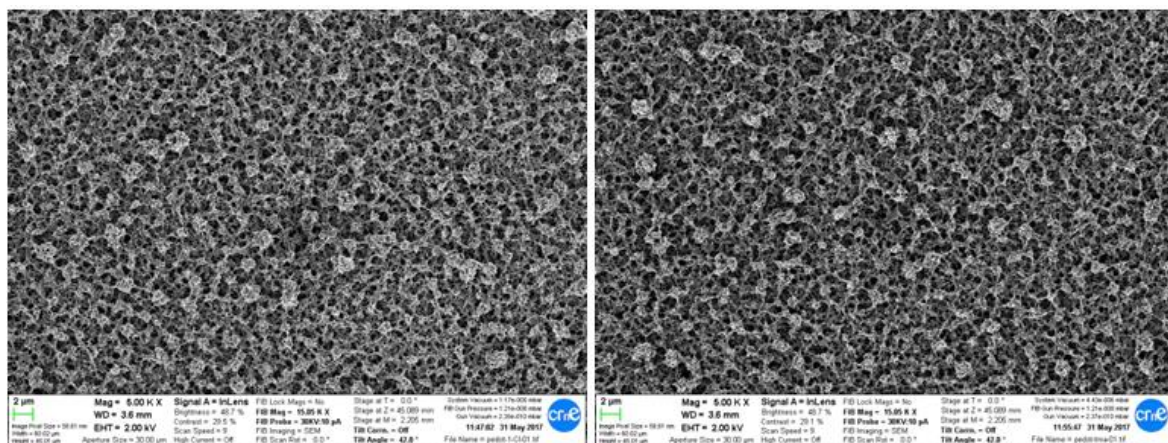
Aquest assaig és d'especial interès per complementar les imatges obtingudes amb l'AFM i poder interpretar les estructures amb més profunditat.

x 5.000

A continuació es presenten les imatges obtingudes per cadascuna de les mostres analitzades i s'analitza la topologia superficial de les mateixes.



Imatge 29. PEDOT normal (esquerra) i PEDOT dedopat (dreta)

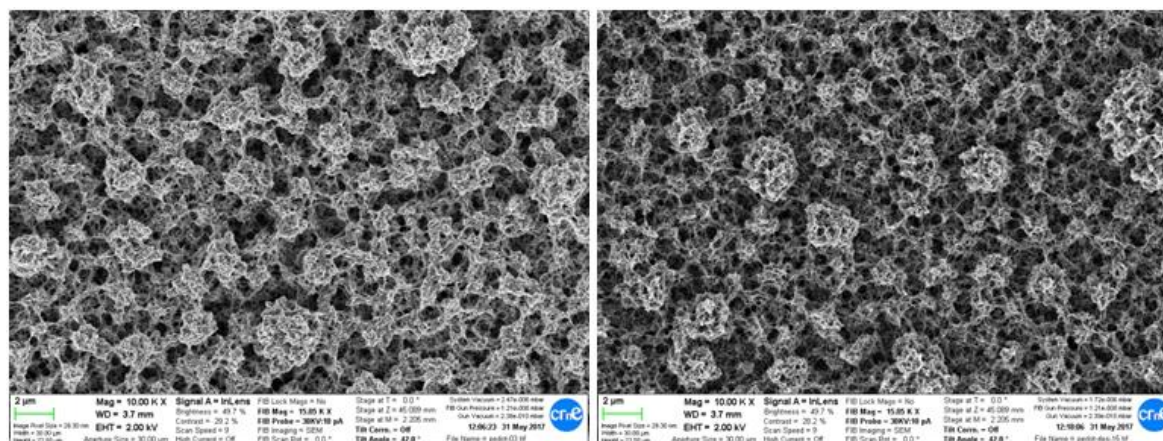


Imatge 30. PEDOT dedopat i dopat amb 1-Cl (esquerra) i PEDOT dedopat i dopat amb (TMA)Cl (dreta)

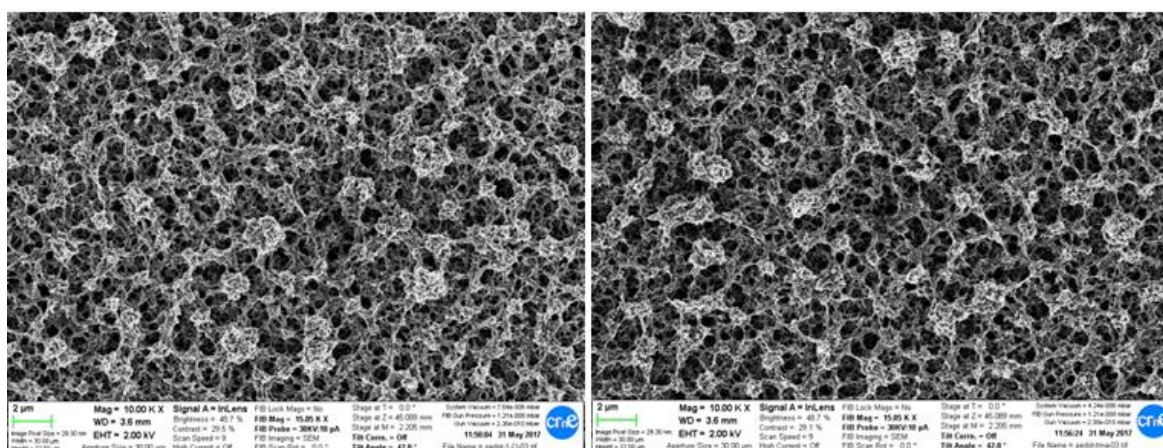
Amb aquesta magnificació s'observa una diferència clara entre PEDOT pur, PEDOT dedopat i PEDOT dopat amb 1-Cl. El primer presenta moltes formacions en forma de coliflor ("clusters") molt atapeïdes i d'una mida molt semblant (destaquen tan sols algunes de major grandària), encara que deixant espais entre elles. El segon presenta l'estructura més oberta, amb els clusters de major mida, més allunyats els uns dels altres i envoltats d'altres clusters més petits. Representa una estructura més buida. En el cas del PEDOT redopat amb 1-Cl i amb (TMA) Cl presenten un aspecte molt similar, amb clusters de menor grandària formant unes xarxes entre ells, de manera que sembla més tancada l'estructura superficial ja que els buits són, també, de menor mida.

x 10.000

A continuació es presenten les imatges obtingudes per cadascuna de les mostres analitzades i s'analitza la topologia superficial de les mateixes.



Imatge 31. PEDOT normal (esquerra) i PEDOT desdopat (dreta)

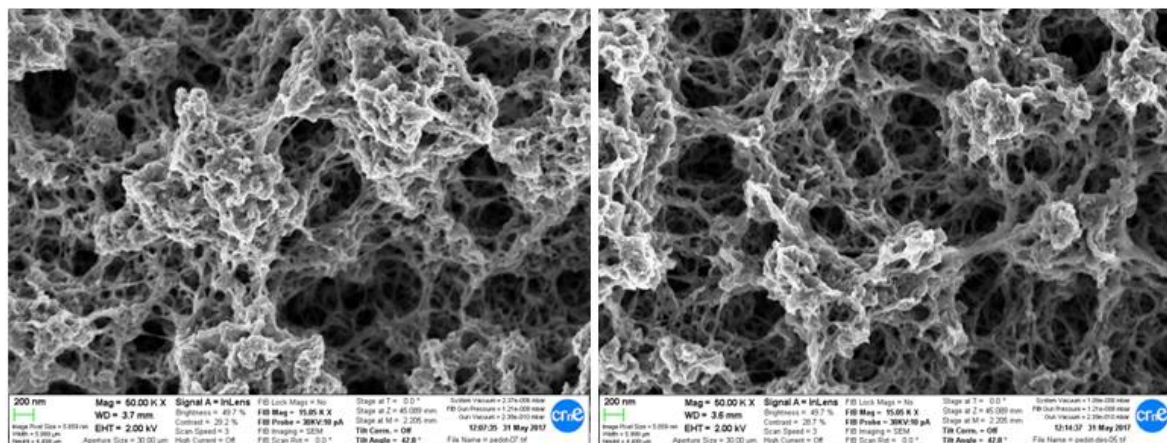


Imatge 32. PEDOT desdopat i dopat amb 1-Cl (esquerra) i PEDOT desdopat i dopat amb (TMA)Cl (dreta)

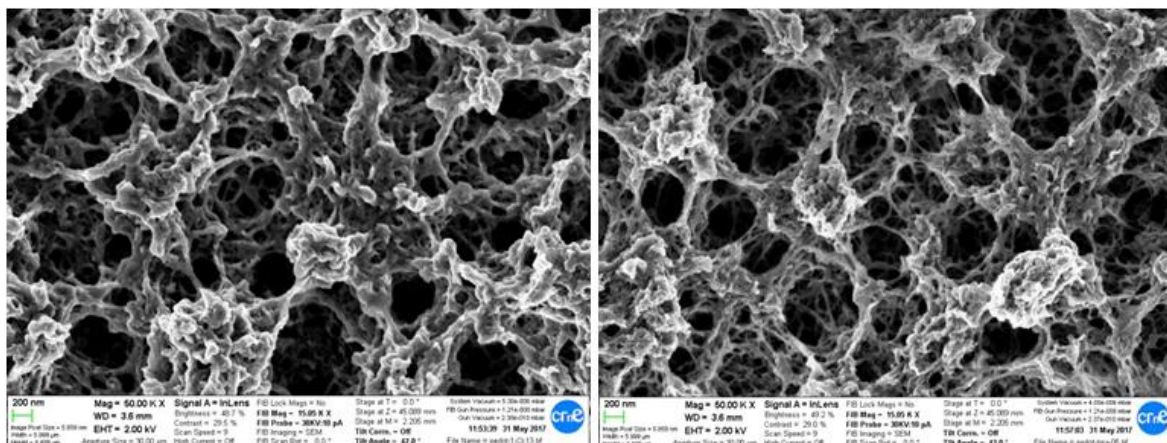
Amb doble magnificació, s'observa PEDOT pur amb clusters més uniformes i amb una estructura una mica més tancada que la de l'PEDOT desdopat, en la qual destaquen els clusters majors més separats i envoltats de clusters menors. En el cas de PEDOT amb 1-Cl i amb (TMA)Cl, s'observen clusters més petits envoltats d'una xarxa més una mica més densa. S'aprecia com el PEDOT, al desdopar-se, obre grans espais entre clusters per expulsar els ions perclorat que es cobreixen amb una morfologia reticular. Al dopar-se amb ions positius, les obertures presents en la xarxa són més grans. Fent-se més pronunciades en la mostra amb 1-Cl que amb (TMA)Cl. Les cadenes de PEDOT pateixen una reducció de volum en patir pas de corrent en les etapes posteriors.

x 50.000

A continuació es presenten les imatges obtingudes per cadascuna de les mostres analitzades i s'analitza la topologia superficial de les mateixes.



Imatge 33. PEDOT normal (esquerra) i PEDOT dedopat (dreta)

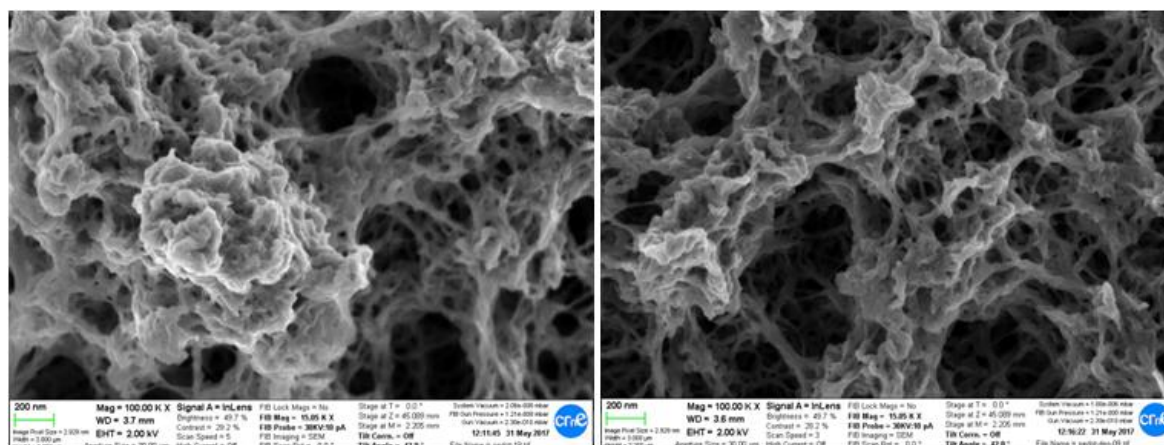


Imatge 34. PEDOT dedopat i dopat amb 1-Cl (esquerra) i PEDOT dedopat i dopat amb (TMA)Cl (dreta)

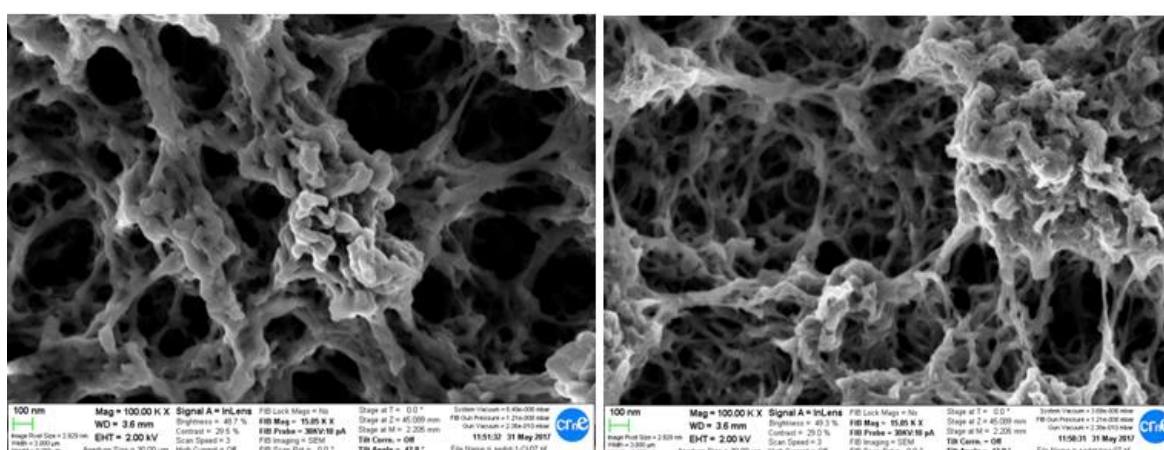
En aquestes micrografies s'observa el que ja quedava clar en la magnificació x10.000: el PEDOT amb perclorat presenta els clusters més grans amb forats importants entre ells. El PEDOT dedopat presenta els clusters de menor tamany i amb un petit increment d'espais oberts. Per últim, en el cas de les mostres de PEDOT amb 1-Cl i amb (TMA)Cl, es poden veure clusters de menor tamany amb espais una mica més tancats que el PEDOT dedopat, però amb molt poca diferència entre ells. No obstant això, sembla que pel (TMA)Cl les ramificacions entre forats estan formades per una xarxa amb fils més prims que per l'1-Cl.

x 100.000

A continuació es presenten les imatges obtingudes per cadascuna de les mostres analitzades i s'analitza la topologia superficial de les mateixes.

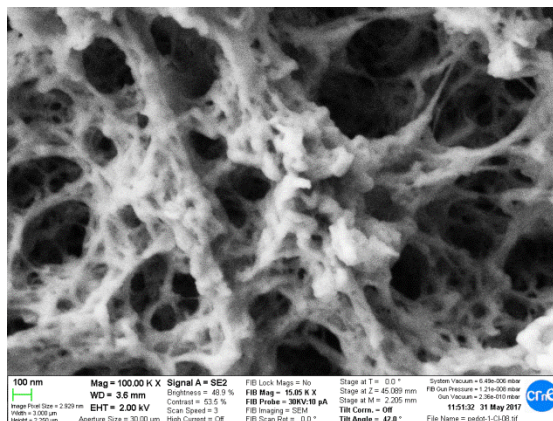


Imatge 35. PEDOT normal (esquerra) i PEDOT desdopat (dreta)



Imatge 36. PEDOT desdopat i dopat amb 1-Cl (esquerra) i PEDOT desdopat i dopat amb (TMA)Cl (dreta)

Aquestes imatges reforcen el que s'ha explicat en les obtingudes amb x 50.000 augments.



Imatge 37. Augment i canvi d'il·luminació de la imatge 36 esquerra

S'ha afegit una darrera imatge (imatge 37), que està presa amb una altra il·luminació perquè permet veure que els grans forats que apareixen en la imatge de PEDOT amb 1-Cl, realment, estan plens d'una xarxa que apareix al fons. És a dir, són forats de caire superficial.

7. ANÀLISI DE L'IMPACTE AMBIENTAL

L'avaluació de l'impacte ambiental és el procés destinat a identificar, interpretar i prevenir les conseqüències que certes accions, experiments o accidents puguin causar a l'equilibri ecològic, al manteniment de la qualitat de vida i a la preservació dels recursos naturals.

El principal impacte que pot tenir la realització d'aquest estudi, és la generació de residus. Aquests, han de ser tractats convenientment per poder reduir un eventual impacte sobre el medi ambient.

Una bona gestió dels residus consisteix en depositar cada solució i dissolvent sobrant utilitzats en el mètode experimental en el bidó corresponent.

Les mostres de films polimèrics es poden separar de l'elèctrode de treball i llençar a les escombraries de compostos orgànics, doncs són de molt ràpida degradació.

Aquest estudi es considera molt respectuós amb el medi ambient, més enllà de contribuir a fer pujar el nivell dels dipòsits de residus líquids del laboratori.

En l'Annex B s'hi troben les fitxes de seguretat dels productes utilitzats durant la realització dels experiments que han confeccionat aquest estudi. En les quals s'especifica el protocol d'actuació en cas d'accident amb algun dels productes.

8. CONCLUSIONS

Les conclusions a les quals s'ha arribat després d'aquest estudi experimental són les que es descriuen a continuació:

- S'han generat, electroquímicament, films del polímer conductor PEDOT de forma efectiva.
- S'han determinat els paràmetres d'aplicació del mètode de desdopat. Definint així, el procés de desdopat màxim de la zona làbil del film polimèric en relació a la generació de les mostres, sense arribar a malbaratar les mostres obtingudes.
- S'ha determinat el mètode per efectuar una solució homogènia i susceptible de ser sotmesa a assajos electroquímics amb poli(Clòrid de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè) com a solut i aigua desionitzada com a dissolvent. Permetent així, estudiar el procés de dopat catiònic d'aquesta molècula en films de PEDOT.
- S'ha definit un mètode de dopat catiònic efectiu per films de PEDOT que han estat desdopats. No obstant això, no s'ha pogut determinar amb certesa, un mètode per aconseguir el màxim grau d'incorporació de cations procedents de l'1-Cl a la matriu polimèrica del PEDOT.
- S'han definit cicles redox que han permès estudiar el comportament electroquímic provocat per efecte de la incorporació i l'expulsió d'aquests cations en la matriu polimèrica del PEDOT. No obstant això, no es pot assegurar que només s'hagin intercanviat cations de la molècula de l'1-Cl en els processos redox, i que l'anió clor no hagi intervingut. Per dur a terme aquest estudi, és necessari efectuar un assaig de càrrega i descàrrega galvanostàtica, sense permetre que el film, dopat amb 1-Cl, s'arribi a oxidar en cap moment. Així com efectuar un estudi de massa/càrrega per poder determinar, a més a més, la capacítancia específica de les mostres de PEDOT dopades amb 1-Cl. Obtenint així, més dades del comportament electroquímic d'aquest tipus de mostres.
- S'ha verificat, experimentalment, la introducció del catió procedent de la molècula de poli(Clòrid de piridini-1,4-diiliminocarbonil-1,4-fenilè-metilè) – (1-Cl) a la matriu polimèrica del PEDOT. La interpretació de les imatges obtingudes dels assajos AFM i SEM, els càlculs del doping level i els resultats dels estudis d'electroactivitat i electroestabilitat, han evidenciat el succeïment d'aquest fenomen.

- S'han obtingut valors d'electroactivitat i electroestabilitat de les mostres dopades amb el catió de l'1-Cl que representen una disminució de la pèrdua d'electroactivitat amb el pas de cicles redox, és a dir, les mostres guanyen electroestabilitat. També s'han comparat els valors d'electroactivitat i electroestabilitat de totes les mostres obtingudes en l'estudi. Les mostres en les quals s'ha efectuat el dopatge catiònic, presenten tendències d'augment d'electroestabilitat. Mentre que, de manera general, les que no han estat sotmeses a dopats catiònics, presenten tendències de pèrdua d'electroestabilitat.
- S'ha calculat el nivell de dopatge (doping level) de les mostres que han estat desdopades i dopades, posteriorment, amb el catió procedent de la molècula de l'1-Cl. S'han comparat amb el dopatge catiònic del clorur de tetrametilamoni - (TMA)Cl⁻. Es coneix científicament que aquesta molècula és efectiva com a dopant catiònc. Com a resultat, s'han obtingut valors similars encara que en el cas del dopat amb els cations de l'1-Cl, els valors són lleugerament inferiors. Es consideren que presenten valors de nivell de dopatge significatius per un estudi incipient, ja que el catió de l'1-Cl és molt més voluminós que el catió del (TMA)Cl i té molt més impediment estèric per efectuar el dopat que no pas els cations TMA⁺.

9. TREBALL FUTUR

9.1. Dotació del PEDOT d'una reserva autònoma de bactericida

Sabent que els cations de la molècula d'1-Cl tenen caràcter bactericida, es proposa estudiar la incorporació d'aquests cations en la matriu polimèrica del PEDOT per assolir la capacitat d'alliberar-lo per mitjà de la variació de potencial. Dontant així, el component electrònic del PEDOT d'una reserva autònoma de bactericida, doncs el PEDOT pot formar part d'un circuit elèctric/electrònic com a capacitor o com a súper-condensador.

9.2. Determinació de la capacitància específica del PEDOT dopat amb cations de l'1-Cl

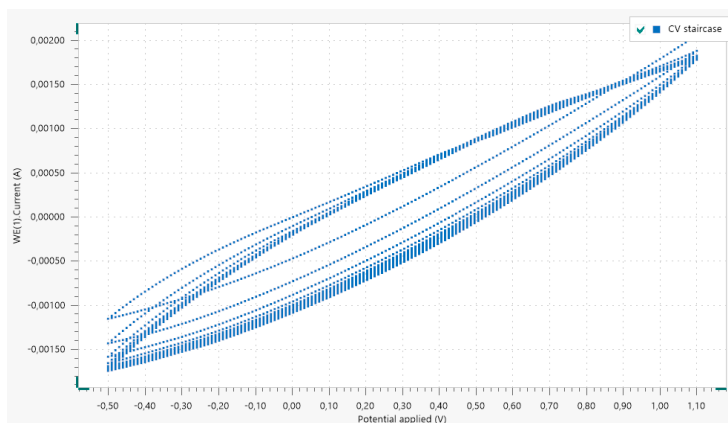
La capacitància específica de les mostres de PEDOT, dopades amb els cations procedents de l'1-Cl, no s'ha pogut calcular en aquest estudi, degut a l'extensió del procediment experimental que comporta.

Per dur a terme el càlcul de la capacitància específica, primer és necessari efectuar un assaig de càrrega i descàrrega galvanostàtica amb una mostra desdopada, i dopada catiònicament amb 1-Cl.

Es vol determinar la capacitància que caracteritza la mostra de PEDOT dopada, però només quan el polímer accepta cations en la descàrrega i els expulsa en la càrrega, sense arribar a oxidar el polímer suficientment com perquè accepti els anions perclorat presents en la solució d'1-Cl.

Per determinar el valor que s'aplicarà en la descàrrega, primer és necessari efectuar una ciclovoltaerometria de control de pocs cicles per esbrinar el valor d'intensitat que s'aplicarà doncs, en la descàrrega. Aquest valor correspondrà a la intensitat que s'obtingui en el pic d'oxidació de la ciclovoltaerometria, però en sentit negatiu (descàrrega). Això és degut a que hi ha una relació directa entre el rang potencial que suporta el polímer en solució i la intensitat que presenta.

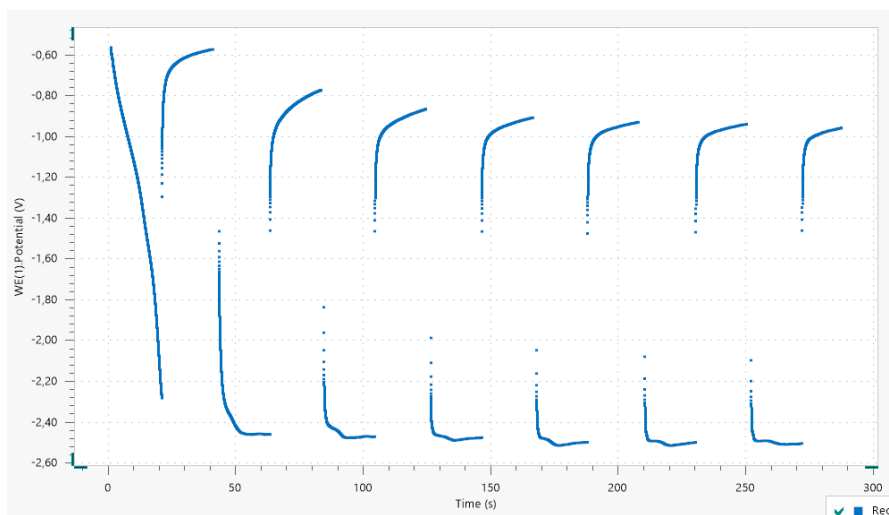
S'ha efectuat un breu estudi per comprovar-ho:



Gràfic 28. Ciclovoltamperometria de control d'una mostra dopada amb 1-Cl en solució de dopat d'1-Cl

Com es pot apreciar en el gràfic, el pic mostra un valor d'intensitat de 2 mA aproximadament. Això vol dir que en l'assaig de càrrega i descàrrega galvanostàtica, s'haurà d'aplicar una intensitat de -2 mA en la descàrrega per reduir al màxim la mostra, obtenint un cert increment de potencial. En quant a la càrrega, s'imposarà un valor de 0 mA, per forçar al sistema a pujar cap a potencials positius des de l'estat final de la descàrrega, sense arribar a oxidar-se. L'increment de potencial obtingut en cada cicle, serà una de les dades que s'utilitzarà per calcular la capacítància de la mostra.

Si s'efectua la càrrega i descàrrega galvanostàtica, s'obté:



Gràfic 29. Cicles de càrrega i descàrrega en la mostra dopada amb 1-Cl

S'observa com el sistema es manté estable amb el pas dels cicles, fet que demostra que s'han escollit correctament els paràmetres d'aplicació de la tècnica d'acord amb els interessos de la mateixa. Així doncs, el valor de capacítància que s'obindrà amb el pas dels cicles, serà el valor de capacítància màxima que ofereix el sistema en aquestes condicions. Si s'aplica un nombre de cicles suficientment

elevat, també es pot conèixer els cicles de vida de càrrega i descàrrega del polímer, que es comporta com un capacitor.

Per conèixer el valor experimental de la capacítància, serà necessari efectuar un estudi de massa/càrrega per a aquest tipus de mostra, obtenint d'aquesta manera, la relació entre la massa electrodepositada en l'elèctrode de treball i la càrrega que presenta. Així doncs, s'obtenen totes les dades necessàries per efectuar el càlcul de la capacítància específica:

$$C = \frac{Q}{V \cdot m} = \frac{idt}{V \cdot m} \quad (28)$$

On V és l'increment de potencial mesurat en cada cicle (V), m és la massa electrodepositada a l'elèctrode de treball (g), i la intensitat de corrent (A) i dt el diferencial de temps (s).

10. PRESSUPOST

A continuació es presenta una valoració dels costos que ha suposat la realització d'aquest projecte.

Primerament s'indica el cost del material del laboratori emprat (instrumental bàsic, instrumental específic i aparells electrònics).

Tot seguit, es mostra el cost dels compostos utilitzats, els esmentats al capítol 6 i els reactius per a la neteja del material.

També es valora el cost dels estudis microscòpics de la morfologia de les mostres de PEDOT realitzats al CRnE.

Per últim, es fa una valoració econòmica dels recursos humans que s'han utilitzat per a realitzar aquest treball tenint en consideració el temps que s'ha dedicat.

10.1. Material de laboratori

El material que s'ha emprat en el laboratori ha estat el següent:

Taula 5. Cost material de laboratori

Element	Unitats	Preu/unitat (€)	Amortització (anys)	Cost total (€)
Material bàsic de laboratori				600
Cel·la electrolítica	3	250	5	150
Borollador	2	110	5	44
Elèctrode de treball	30	10	5	60
Contraelèctrode	1	10	5	2
Elèctrode Ag/AgCl	1	250	5	50
Potenciositat/Galvanostat AUTOLAB PGSTAT	1	4000	10	400
Software NOVA 2.1.2.	1	2000	5	400
Microbalança	1	5000	10	500
Balança analítica	1	500	5	100
Agitador magnètic	1	300	10	30
Ordinador	1	600	5	120
TOTAL				2456€

10.2. Compostos

Taula 6. Cost compostos

Element	Unitats	Quantitat/unitat (€)	Preu/Unitat (€)	Preu total (€)
Acetonitril	2	2,5 L	110	220
EDOT	1	100 mL	69,5	69,5
Perclorat de Liti	1	100 g	95	95
Acetona	2	2,5 L	42	84
Etanol	2	2,5 L	75	150
Clorur de tetrametilamoni	1	100 g	24,3	24,3
1-Cl	1	10g	15,65	15,65
TOTAL				658,45 €

10.3. Estudi morfològic

Taula 7. Cost AFM i SEM

Instrumentació	Temps de treball (h)	Preu/hora (€)	Preu total (€)
Microscopi AFM	7	60	420
Microscopi SEM	4	106,74	426,96
TOTAL			846, 96€

10.4. Recursos humans

Taula 8. Cost de recursos humans

Recursos humans	Temps (h)	Preu/hora (€)	Preu total (€)
Cerca bibliogràfica	40	20	800
Tècnic de laboratori	200	20	4000
Tractament de dades	70	25	1750
Redacció de la memòria	130	25	1750
TOTAL			9800€

10.5. Costos totals

Per últim, en la Taula 9 es mostra el càlcul total de tots els costos implicats en aquest projecte. S'afegeix un 10% de costos per a imprevistos i també el 21 % corresponent a l'IVA.

Taula 9. Costos totals

Concepte	Cost total (€)
Material de laboratori	2.456
Compostos	658,45
Estudi morfològic	846,96
Recursos humans	9.800
Cost brut	13.761,41
Imprevistos (10%)	1.376,141
IVA (21%)	2889,9
TOTAL	18.027,45

11. BIBLIOGRAFIA

11.1. Referències bibliogràfiques

- [1] E. Armeli, J. Iribarren, J. Casanovas, F. Liesa and C. Aleman, "Polímeros conductores con aplicaciones biomédicas y biotecnológicas", 2004.
- [2] P. Chandrasekhar, *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: a practical approach*, Kluwer Academic, Boston, 1999.
- [3] H. Letheby, *J. Chem. Soc.* 15 (1862) 161.
- [4] L. Gilchrist, *Journal of Physical Chemistry*, 8 (1904) 539.
- [5] H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, 11 (1957) 1323.
- [6] M. Armour, A.G. Davies, J. Upadhyay, A. Wasserman, *J. Pol. Sci.*, A1 (1967) 1527.
- [7] M. Jozefowicz, L.T. Yu, G. Belorgey, R. Buvet, *J. Pol. Sci. part C*, 16 (1969) 2943.
- [8] A. Dall'Olio, Y. Dascola, V. Barraca, V. Bocchi, *Comptes Rendus*, C267 (1968) 433.
- [9] Walatka, V.V., Labes, M.M., and Perlstein, J.H. (1973) Polysulfur nitride – a one-dimensional chain with a metallic ground State. *Phys. Rev. Lett.*, 31, 1139-1142.
- [10] Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G. *et al* (1977) Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene. $(CH)_x$. *J.Chem. Soc., Chem. Comm.*, (16), 578-580.
- [11] Chiang, C.K., Dury, M.A., Gau. S.C., *et al* (1978) Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1013-1015.
- [12] A. F. Díaz, K. Kazanawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1979), 635.
- [13] A. F. Díaz, J. L. Castillo, J. I. Logan, W. Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, (1981), 115-129.
- [14] E.M. Genies, G. Bidain, A.F. Díaz, *J. Electroanal. Chem.*, 149, 101 (1983).
- [15] M. Satoh, K. Caneto, K. Yoshino, *Synth. Met.*, 14, 289 (1986).

- [16] J.P.Ferraris, J.P. Skiles, *Polymer*, 28, 179 (1987).
- [17] Introduccion a la química de los polimeros, Raymond B Seymour & Charles E. Carrier, Ed Rreverté, SA Barcelona 1995.
- [18] Understanding Polymer Morphology, A.E. Woodward, Hanser Publishers, Munich, 1995.
- [19] Luis Lafuente, Santiago V, Ma. Isabel Burguete Azcárate, and Belén Altava Benito. 1997. *Introducción a La Química Orgánica*. Castelló de la Plana: Universitat Jaume I.
- [20] Capitulo 4. Materiales polímeros, 2017. *Es.slideshare.net*
- [21] Química 3, 2017. *Es.slideshare.net*
- [22] Enlace sigma | La Guía de Química, 2017. *Quimica.laguia2000.com*
- [23] 2017. <https://sites.google.com/site/qoi2014ichocotecorenteriamadai/unidad-i-fundamentos-de-estructura/1-1-4-tipos-de-orbitales-que-forman-enlaces-sigma-y-pi>.
- [24] Bruice, Paula Yurkanis. *Organic Chemistry*. 2nd edition. Prentice Hall. 1998.
- [25] Facultad de Cs. Agrarias y forestales, Universidad nacional de la plata, Apuntes "Compuestos heterocíclicos".
- [26] Aradilla Zapata, David. 2008. "Desarrollo de Sistemas Altamente Electroactivos a Partir de Polímeros Conductores Convencionales," 1–97.
- [27]"¿Qué Hace Que La Sangre Sae Roja Y La Hierba Verde?". 2017. Gmazz's Blog. <https://mazzally.wordpress.com/2010/11/15/86/>.
- [28] Apunts de "química del Pirrol,Furano y tiofeno". Dto, U N Q. n.d. "Unidad 2."
- [29] Qu, Enginyeria, and Riba Orti Barcelona. 2015. "' Generació I Caracterització de Supercapacitors Obtinguts per Electrodeposició de PEDOT I PNMPy , Amb Incorporació de Partícules de MMT .'"
- [30] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, and J. R. Reynolds, "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives: past, present, and future," *Advanced Materials*,2000, vol. 12, no. 7, pp. 481–494.
- [31] 3,4-Ethylenedioxythiophene | 126213-50-1, 2017. *Chemicalbook.com*

- [32] Abruña, Héctor D., Yasuyuki Kiya, and Jay C. Henderson. 2008. "Batteries and Electrochemical Capacitors." *Physics Today* 61 (12): 43–47. doi:10.1063/1.3047681.
- [33] B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meier, *J. Mol. Struct.*, 2000, 521, 285.
- [34] S. Gronowitz, *Acta Chem. Scand.*, 1959, 5, 1045.
- [35] Blanco Bazaco, Raúl. 2010. "Diseño, Síntesis Y Estudio de Polímeros Conjugados Funcionalizados."
- [36] Amoura, Damia, Margarita Sánchez-Jiménez, Francesc Estrany, Laid Makhoulfi, and Carlos Alemán. 2015. "Clay Incorporation at the Dielectric Layer of Multilayer Polymer Films for Electrochemical Activation." *European Polymer Journal* 69: 296–307. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.05.030.
- [37] Ocampo C., Armelin E., Liesa F., Alemán C., Ramis X., Iriabarren J.I. "Application of a polythiophene derivative as anticorrosive additive for paints. Progress in Organic Coatings", Volume 53, Issue 3, p 217 – 224
- [38] 1- REACCIONES OXIDO-REDUCCION - El Mundo de la Ciencia, 2017. *Sites.google.com*
- [39] McBride, J W, and Liza Lam. 2007. "A Review of Conducting Polymers in Electrical Contact Applications." *Polymer*.
http://eprints.soton.ac.uk/48769/1/A_REVIEW_OF_CONDUCTING_POLYMERS_bangalore_2007_paper.
- [40] Química-URJC-Biología - home, 2017. *Quimica-urjc-biologia.wikispaces.com*
- [41] SKOTHEIM, T.A. and REYNOLDS, J.R. "Handbook of Conducting Polymers, 3rd Edition, Conjugated Polymers". Vol 1: "Theory, synthesis, properties and characterization". 3rd ed. Ed. CRC Press. USA 2007.
- [42] UPC Commons. Memòria PFC. "Estudio experimental de generación y propiedades físicas de polímeros conductores". Barcelona (2003) 23.
- [43] Inzelt, G. Conducting polymers: A new era in electrochemistry, Springer, Berlin, 2012, p. 1–6.
- [44] Guimard, Nathalie K., Natalia Gomez and Christine E. Schmidt. 2007. "Conducting Polymers in Biomedical Engineering." *Progress in Polymer Science* 32 (8–9): 876–921. doi:10.1016/j.progpolymsci.2007.05.012.

- [45] Groenendaal L. B. Et.al., *Adv Mater.*, 12, 481, 2000
- [46] Bayer AG, 1988; Jonas F. i Schrader L., 1991; Heywang G. i Jonas F., 1992
- [47] Genies E. M, Bidan, G. And Diaz, A.F (1983) *J. Electrochem. Soc.*, 149, 101.
- [48] Otero T. F. Et. Al., 1993
- [49] Chen T.A. et. Al., 1995
- [50] Otero, Toribio Fernández. 2003. "Polimeros Conductores: Sintesis, Propiedades Y Aplicaciones Electroquímicas." *Revista Iberoamericana de Polímeros* 4 (4): 1–32.
- [51] MICHAEL M. COLEMAN & PAUL C. PAINTER. *Fundamentals of Polymer Science*. Ed. Iliffe Books Ltd. 1998, p 187-196
- [52] Sonmez, Gursel, Philippe Schottland, and John R. Reynolds. 2005. "PEDOT/PAMPS: An Electrically Conductive Polymer Composite with Electrochromic and Cation Exchange Properties." *Synthetic Metals* 155 (1): 130–37. doi:10.1016/j.synthmet.2005.07.335.
- [53] J. Heinze, M. Störzbach, J. Mortensen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem*, 91, 960 (1987).
- [54] F.T.A. Vork, B. C. A. M. Schuermans, E. Barendrecht. *Electrochimica Acta*, 35, 567 (1990).
- [55] U. Álvarez R, I. González, L. López, D. Manilla, *Química II*. México: UNAM, Manual de Actividades Experimentales para el Alumno, pág 56, 2006.
- [56] Conductividad eléctrica - EcuRed, 2017. *EcuRed.cu*
- [57] ESTRANY F., Apuntes "Máster en Polímeros y Biopolímeros" (Sesión 1).
- [58] A. Rodríguez, "Síntesis de nanopartículas de polímero conductor para la aplicación en recubrimientos para la protección del aluminio", Trabajo final de grado, Universidad Politécnica de Cataluña, 2015.
- [59] "FUNDAMENTOS DE DISPOSITIVOS ELECTRONICOS SEMICONDUCTORES ", www2.uca.es, 2016. [Online].
Available: http://www2.uca.es/grupinvest/instrument_electro/Ramiro/docencia_archivos/Bandas.PDF
- [60] T. F. Otero, E. De Larreta-Azelain. *J. Electroanal. Chem.* 244, 311 (1988).

- [61] Nilsson, David. 2005. *An Organic Electrochemical Transistor for Printed Sensors and Logic. Science And Technology.*
- [62] Carrillo, Isabel. 1996. "Polímeros Conductores de Poliflitrano. Síntesis Y Caracterización Electroquímica, Estructura Y Morfología." *Polímeros.*
- [63] EMILIA MORALLÓN, JOAQUÍN ARIAS. "Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis". Facultad de Ciencias. Departamento de Química Física. Alicante (2007).
- [64] Stöcker, Thomas, Anna Köhler, and Ralf Moos. 2012. "Why Does the Electrical Conductivity in PEDOT: PSS Decrease with PSS Content? A Study Combining Thermoelectric Measurements with Impedance Spectroscopy." *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 50 (14): 976–83. doi:10.1002/polb.23089.
- [65] Editorial Time Life, Universo, Estrellas I. Editorial Folio S.A. Barcelona. 1994. p.48
- [66] LARSSON, Oscar. Empirical parameterization of organic electrochemical transistors. Universidad de Linköpings. 2004.p.16<www.ep.liu.se/exjobb/itn/ed/2004>
- [67] ULINSKI, Daniel James. Organic diode and other circuit element creation through variations of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) synthesis. [en línea]. s.l.: Pittsburg University. 2002. <<http://etd.library.pitt.edu/ETD/available/etd-07072004-180027/unrestricted/DJUlinski-MSEE-Thesis-Pitt-July-2004.pdf>>.p.119
- [68] Wong, Man Hoy. Charge transport and injection in doped organic semiconductors. Thesis. Universidad de Cornell
- [69] Boutiche, S. 2001. "Variable Range Hopping Conductivity: Case of the Non-Constant Density of States." *Journal of Physics C: Solid*, 4–13. doi:10.1016/0306-4379(87)90039-1.
- [70] Kumar, S, M Yoshida, and M Shibayama. 2010. "Effect of Salt Content on the Rheological Properties of Hydrogel Based on Oligomeric Electrolyte." *J. Phys. Chem. B* 114: 1541–47.
- [71] Koumura, Nagatoshi, Hajime Matsumoto, Hajime Kawanami, Nobuyuki Tamaoki, and Masaru Yoshida. 2010. "Tuning of Solubility and Gelation Ability of Oligomeric Electrolyte by Anion Exchange." *Polymer Journal* 42 (9). Nature Publishing Group: 759–65. doi:10.1038/pj.2010.65.
- [72] L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.* 104 (2004) 1201.
- [72] N. M. Sangeetha, U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 821.

- [73] Liu, X., O. Lyubimova, A. E. Kobryn, S. Gusarov, and A. Kovalenko. 2011. "Mesoscopic Study of Dynamics and Gelation Ability of Oligomeric Electrolyte Gelator with Dissipative Particle Dynamics." *Procedia Computer Science* 4: 1031–38. doi:10.1016/j.procs.2011.04.109.
- [74] Bard, Allen J, Larry R Faulkner, New York, Chichester @bullet, Weinheim Brisbane, and Singapore E Toronto. 1944. *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications. Electrochemistry. I. Faulkner, Larry R.* doi:10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9.
- [75] Luis Guillermo Durango Mercado, Monografias.com. 2017. "Electrónica Orgánica (Página 4) - Monografias.Com".Monografias.Com.<http://www.monografias.com/trabajos67/electronica-organica/electronica-organica4.shtml>.
- [76] M. PINGARRÓN, P. SÁNCHEZ. Química electroanalítica. Fundamentos y aplicaciones. Ed. Síntesis 2000. p 137-146
- [77] UdeA - Electroquímica II/corrosion, 2017. *Docencia.udea.edu.co*
- [78] F. Estrany, Apuntes Máster Polímeros y Biopolímeros (Power Point), "Polímeros Electroactivos", Sessions 2 i 3.
- [79] Martínez, Raúl Quiroz. 2006. "COEFICIENTE DE DIFUSIÓN PARA Gd (III)", 102.
- [80] VIDEA, 2017, Fundamentos electroquímica. *Es.slideshare.net* [online].
- [81] Electroquímica experimental. Facultad de Ingeniería – UROU. <https://www.fing.edu.uy/iq/cursos/ipeq/teorico/2007/6-9.pdf>
- [82] Bott, Adrian W, and Adrian W Bott. 2000. "Controlled Current Techniques." *Current Separations* 18 (4): 125–27.
- [83] Inicio | Facultad de Física, 2017. *Fisica.uh.cu* [online]
- [84] M. Reséndiz, J. Castrellón, Universidad Autónoma del Estado de Morelos - UAEM, "Microscopio de Fuerza Atómica", Cuernavaca, Morelos, México, 2005.
- [85] Microscopia Electronica de Barrido - CIMAV Unidad Monterrey, 2017. *Mty.cimav.edu.mx*
- [86] 2017. <http://www.upc.edu/crne/infraes>
- [87] "3.6.1 Fundamento De La Técnica | Técnicas Y Operaciones Avanzadas En El Laboratorio Químico (TALQ)". 2017. Ub.Edu. <http://www.ub.edu/talq/es/node/252>.

[88] M., Alvaro, 2017. "Transductores Eléctricos". Transductoreselectricos.Blogspot.Com.Es.
<http://transductoreselectricos.blogspot.com.es/>.

[89] 2017. http://uned.es/cristamine/mineral/metodos/met_ind.htm.

11.2. Bibliografia de consulta

ESTRANY, F. OLIVER, R. GARCÍA, E. GUALBA, E. CABOT, P.L. BRILLAS, E. "Electrogeneration of conducting poly(α -tetrathiophene). Effects of solution stirring and detection of linear oligomers". Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 68, 2003, p.1326-1343.

LIESA, F., OCAMPO, C., ALEMÁN, C., ARMELIN, E., OLIVER, R., ESTRANY, F. "Application of Electrochemically Produced and Oxidized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as Anticorrosive Additive for Paints: Influence of the Doping Level". Journal of Applied Polymer Science, V102, Is2, 1592 (2006).

JOHN MC MURRY. 2008. Química orgánica. Ed. Cengage Learning. 7a Edición.

TIETJE-GIRAULT, J. PONCE DE LEON, C. WALSH, F.C. "Electrochemically deposited polypyrrole films and their characterization". Surface and Coatings Technology, 201, 2007, p.6025-6034.

T. Skotheim, R. Elsenbaumer and J. Reynolds, Handbook of conducting polymers. New York: M. Dekker, 1998.

SKOTHEIM, T.A. and REYNOLDS, J.R. "Handbook of Conducting Polymers, 3rd Edition, Conjugated Polymers". Vol 1: "Theory, synthesis, properties and characterization". 3rd ed. Ed. CRC Press. USA 2007.

H.Avery, Cinética química básica y mecanismos de reacción. Barcelona: Editorial Reverté, 1982.

Pingarrón Carrazón, J. and Sánchez Batanero, P. (2003). *Química electroanalítica*. Madrid: Síntesis.

Annex A

A1. Taules de càlcul de LEA

Taula 10. Mostres desdopades i dopades amb 1-Cl

Mostra	Q cicle 2	Q cicle 5	Q cicle 10	Q cicle 15	Q cicle 20	Q cicle 25	Q cicle 30	Q cicle 35	Q cicle 40	Q cicle 45	Q cicle 50
1	0,02732702	0,02881782	0,02926763	0,02933408	0,02944318	0,02959687	0,02957446	0,02976183	0,0297269	0,02976256	0,02974063
LEA 1	0	-0,05455393	-0,07101424	-0,07344607	-0,07743844	-0,08306263	-0,0822426	-0,08909903	-0,08782089	-0,08912572	-0,08832332
2	0,02702242	0,0274898	0,02784388	0,02795654	0,02803744	0,02799219	0,02794223	0,0280407	0,02819387	0,02838075	0,02832333
LEA 2	0	-0,01729596	-0,03039925	-0,03456833	-0,03756189	-0,03588746	-0,03403887	-0,03768285	-0,04335097	-0,05026683	-0,04814167
3	0,02738051	0,02791638	0,02830759	0,02843088	0,02830952	0,0283765	0,02844913	0,02815956	0,02841553	0,02854342	0,02852266
LEA 3	0	-0,01957133	-0,03385912	-0,03836203	-0,0339298	-0,03637601	-0,03902844	-0,02845288	-0,0378015	-0,04247233	-0,0417139

Taula 11. Mostres desdopades i dopades amb (TMA)Cl

Mostra	Q cicle 2	Q cicle 5	Q cicle 10	Q cicle 15	Q cicle 20	Q cicle 25	Q cicle 30	Q cicle 35	Q cicle 40	Q cicle 45	Q cicle 50
1	0,03954184	0,04102515	0,04203924	0,04231103	0,04241271	0,04244422	0,04253539	0,04291541	0,04295362	0,04280009	0,04267551
LEA 1	0	-0,03751232	-0,06315836	-0,07003172	-0,07260333	-0,07340018	-0,07570589	-0,0853164	-0,08628278	-0,08240007	-0,07924927
2	0,04211064	0,04349498	0,04412539	0,0439958	0,04390204	0,0441714	0,04477121	0,04483194	0,0449509	0,04499015	0,04505785
LEA 2	0	-0,03287378	-0,04784421	-0,04476675	-0,04254039	-0,04893669	-0,06318035	-0,06462249	-0,06744746	-0,06837955	-0,06998737

Taula 12. Mostres no desdopades, dopades amb (TMA)Cl (1 i 2), dopades amb 1-Cl (3 i 4)

Mostra	Q cicle 2	Q cicle 5	Q cicle 10	Q cicle 15	Q cicle 20	Q cicle 25	Q cicle 30	Q cicle 35	Q cicle 40	Q cicle 45	Q cicle 50
1	0,03401757	0,03458225	0,03497069	0,03488442	0,03479866	0,03484903	0,03499955	0,03502868	0,03522248	0,0353633	0,03557931
LEA 1	0	-0,01659968	-0,02801839	-0,02548251	-0,02296139	-0,02444199	-0,02886674	-0,02972312	-0,03542034	-0,03955982	-0,04590994
2	0,03834993	0,03865025	0,03846574	0,03842838	0,03827406	0,0381625	0,03836151	0,03847314	0,03854478	0,03836469	0,03871583
LEA 2	0	-0,00783117	-0,00302003	-0,00204568	0,00197817	0,00488726	-0,00030209	-0,0032128	-0,00508099	-0,00038499	-0,00954118
3	0,02250592	0,0224718	0,02246339	0,02252481	0,02262666	0,02270123	0,02275085	0,02276233	0,02287736	0,02295695	0,02299707
Lea 3	0	0,00151631	0,00188969	-0,00083942	-0,00536456	-0,00867808	-0,0108829	-0,01139291	-0,01650398	-0,02004056	-0,02182289
4	0,02360204	0,02376149	0,02385761	0,02390841	0,02388566	0,02400084	0,02405494	0,02410349	0,02413122	0,02421588	0,02428649

Taula 13. Mostres de PEDOT normal

Mostra	Q cicle 2	Q cicle 5	Q cicle 10	Q cicle 15	Q cicle 20	Q cicle 25	Q cicle 30	Q cicle 35	Q cicle 40	Q cicle 45	Q cicle 50
1	0,09849358	0,09640446	0,09464701	0,0935229	0,09269337	0,09204137	0,09146919	0,09095926	0,09048283	0,09001097	0,08955306
LEA 1	0	0,02121071	0,03905395	0,050467	0,05888922	0,06550889	0,07131822	0,07649548	0,08133269	0,08612344	0,09077259
2	0,08619086	0,08478631	0,08347859	0,0825198	0,08174401	0,08103909	0,0803927	0,07979873	0,07923102	0,0786913	0,07816775
LEA 2	0	0,01629578	0,0314681	0,0425922	0,05159299	0,05977164	0,06727112	0,0741625	0,08074912	0,08701107	0,0930853
3	0,09199748	0,0896982	0,08886203	0,08832344	0,08721741	0,08594676	0,08482414	0,08394917	0,08316283	0,08238007	0,08169345
LEA 3	0	0,02499284	0,03408184	0,03993621	0,05195869	0,06577046	0,07797316	0,08748403	0,09603135	0,10453983	0,11200337
4	0,10027016	0,09761978	0,09540086	0,09368922	0,09212316	0,0906563	0,08964489	0,08845005	0,08752565	0,08676603	0,0861748
LEA 4	0	0,02643231	0,04856178	0,06563204	0,08125044	0,09587958	0,10596634	0,11788257	0,12710165	0,13467742	0,14057378
5	0,05504268	0,05515545	0,05516694	0,05742849	0,05594798	0,057127	0,05820156	0,0587054	0,05710349	0,05628576	0,05734958
LEA 5	0	-0,00204874	-0,00225762	-0,04334471	-0,01644729	-0,03786743	-0,0573897	-0,06654323	-0,03744015	-0,02258386	-0,04191106
6	0,06090749	0,06043549	0,05990214	0,06066849	0,06166557	0,06157087	0,06119292	0,06004205	0,05955437	0,05870564	0,05888448
LEA 6	0	0,00774947	0,01650632	0,00392412	-0,01244636	-0,01089155	-0,00468618	0,01420915	0,02221601	0,03615076	0,03321454
7	0,04320075	0,04303303	0,04300836	0,04303616	0,04308895	0,0431425	0,04316997	0,04319119	0,04323216	0,04326589	0,04332745
LEA 7	0	0,00388221	0,00445339	0,00380979	0,00258792	0,00134828	0,00071252	0,00022128	-0,00072715	-0,00150778	-0,00293293
8	0,03937278	0,03814025	0,0381246	0,03812219	0,0381336	0,03815792	0,0381941	0,03822991	0,03825348	0,03828143	0,0383162
LEA 8	0	0,03130406	0,03170168	0,03176291	0,03147297	0,03085536	0,02993633	0,02902688	0,02842841	0,02771845	0,02683529

En questa darrera taula les mostres corresponen a:

- Mostra 1: 0,1 M perclorat de liti + acetonitril
- Mostra 2: 0,1 M perclorat de liti + acetonitril
- Mostra 3: 0,1 M perclorat de liti + aigua desionitzada
- Mostra 4: 0,1 M perclorat de liti + aigua desionitzada
- Mostra 5: 0,01 M perclorat de liti + acetonitril
- Mostra 6: 0,01 M perclorat de liti + acetonitril
- Mostra 7: 0,01 M perclorat de liti + aigua desionitzada
- Mostra 8: 0,01 M perclorat de liti + aigua desionitzada

A2. Taules de càlcul del doping level

Taula 14. Mostres desdopades i dopades amb 1-Cl

Mostra	Q generació	Q desdopat (-)	Q cicle 2 (+)	Q cicle 2 (-)	Q cicle 2 total	dl
2	0,466467	0,0730092	0,01681126	0,010515759	0,027327019	0,138906988
3	0,531664	0,0935059	0,01635778	0,010664642	0,027022422	0,123345533
4	0,483583	0,0822871	0,01598639	0,01139412	0,027380508	0,13646044
					Promig	0,13290
					Desviació estàndard	0,00837

Taula 15. Mostres desdopades i dopades amb (TMA)Cl

Mostra	Q generació	Q desdopat (-)	Q cicle 2 (+)	Q cicle 2 (-)	Q cicle 2 total	dl
1	0,52804184	0,07346154	0,02328199	0,016259851	0,039541844	0,173970777
2	0,529272199	0,075098731	0,02422623	0,01788441	0,042110641	0,185438579
					Promig	0,17970
					Desviació estàndard	8,1090E-03

Annex B

Acetona

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006
Versión 5.5 Fecha de revisión 03.10.2013
Fecha de impresión 06.01.2014

SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : Acetona

Referencia : 650501

Marca : Sigma-Aldrich

No. Índice : 606-001-00-8

REACH No. : Un número de registro no está disponible para esta sustancia, ya que la sustancia o sus usos están exentos del registro, el tonelaje anual no requiere registro o dicho registro está previsto para una fecha posterior

No. CAS : 67-64-1

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich Química, S.L.
Ronda de Poniente, 3
Aptdo. Correos 278
E-28760 TRES CANTOS -MADRID

Teléfono : +34 91 6619977

Fax : +34 91 6619642

E-mail de contacto : eurtechserv@sial.com

1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : 704100087

SECCIÓN 2: Identificación de los peligros

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008

Líquidos inflamables (Categoría 2), H225

Iritación ocular (Categoría 2), H319

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única (Categoría 3), Sistema nervioso central, H336

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

Clasificación de acuerdo con las Directivas de la UE 67/548/CEE ó 1999/45/CE

F Fácilmente inflamable R11

Xi Irritante R36

R66

R67

El texto completo de las frases R mencionadas en esta Sección, se indica en la Sección 16.

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008

Pictograma



Palabra de advertencia Peligro

Indicació(es) de perill	
H225	Líquido y vapores muy inflamables.
H319	Provoca irritación ocular grave.
H336	Puede provocar somnolencia o vértigo.
Declaración(es) de prudencia	
P210	Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. - No fumar.
P261	Evitar respirar los vapores.
P305 + P351 + P338	EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.
Información suplementaria sobre riesgos (UE)	
EUH066	La exposición repetida puede provocar sequedad o formación de grietas en la piel.

2.3 Otros Peligros - ninguno(a)

SECCIÓN 3: Composición/información sobre los componentes

3.1 Sustancias

Formula	: C ₃ H ₆ O
Peso molecular	: 58,08 g/mol
No. CAS	: 67-64-1
No. CE	: 200-662-2
No. Índice	: 606-001-00-8

Ingredientes peligrosos de acuerdo con el Reglamento (CE) N° 1272/2008

Componente	Clasificación	Concentración
Acetone		
No. CAS	67-64-1	Flam. Liq. 2; Eye Irrit. 2; STOT SE 3; H225, H319, H336, EUH066
No. CE	200-662-2	
No. Índice	606-001-00-8	

Ingrediente peligroso según la Directiva 1999/45/CE

Componente	Clasificación	Concentración
Acetone		
No. CAS	67-64-1	F, Xi, R11 - R36 - R66 - R67
No. CE	200-662-2	
No. Índice	606-001-00-8	

Para el texto completo de las frases de Riesgo y Seguridad mencionadas en esta Sección, ver la Sección 16

SECCIÓN 4: Primeros auxilios

4.1 Descripción de los primeros auxilios

Recomendaciones generales

Consultar a un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio.

Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial. Consultar a un médico.

En caso de contacto con la piel

Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Consultar a un médico.

En caso de contacto con los ojos

Lávese a fondo con agua abundante durante 15 minutos por lo menos y consulte al médico.

Sigma-Aldrich - 650501

Página 2 de 8

Si es tragado

No provocar el vómito. Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar a un médico.

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

Los síntomas y efectos más importantes conocidos se describen en la etiqueta (ver sección 2.2) y / o en la sección 11.

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

sin datos disponibles

SECCIÓN 5: Medidas de lucha contra incendios

5.1 Medios de extinción

Medios de extinción apropiados

Usar agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, polvo seco o dióxido de carbono.

5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

Óxidos de carbono

5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.

5.4 Otros datos

El agua pulverizada puede ser utilizada para enfriar los contenedores cerrados.

SECCIÓN 6: Medidas en caso de vertido accidental

6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia

Utilícese equipo de protección individual. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas. Asegúrese una ventilación apropiada. Retirar todas las fuentes de ignición. Evacuar el personal a zonas seguras. Tener cuidado con los vapores que se acumulan formando así concentraciones explosivas. Los vapores pueden acumularse en las zonas inferiores. Equipo de protección individual, ver sección 8.

6.2 Precauciones relativas al medio ambiente

Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

6.3 Métodos y material de contención y de limpieza

Contener y recoger el derrame con un aspirador aislado de la electricidad o cepillándolo, y meterlo en un envase para su eliminación de acuerdo con las reglamentaciones locales (ver sección 13).

6.4 Referencia a otras secciones

Para eliminación de desechos ver sección 13.

SECCIÓN 7: Manipulación y almacenamiento

7.1 Precauciones para una manipulación segura

Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evitar la inhalación de vapor o neblina. Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas - No fumar. Tomar medidas para impedir la acumulación de descargas electrostáticas. Ver precauciones en la sección 2.2.

7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades

Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.

7.3 Usos específicos finales

Aparte de los usos mencionados en la sección 1.2 no se estipulan otros usos específicos

SECCIÓN 8: Controles de exposición/protección individual

8.1 Parámetros de control

Componentes con valores límite ambientales de exposición profesional.

Componente	No. CAS	Valor	Parámetros de control	Base
Acetone	67-64-1	VLA-ED	500 ppm 1.210 mg/m ³	Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos - Tabla 1: Límites Ambientales de exposición profesional
	Observaciones	Agente químico que tiene Valor Límite Biológico específico en este documento. Agente químico que tiene establecido un valor límite indicativo por la UE.		
		TWA	500 ppm 1.210 mg/m ³	Directiva 2000/39/CE de la Comisión por la que se establece una primera lista de valores límite de exposición profesional indicativos
		Indicativo		

Límites biológicos de exposición profesional

Componente	No. CAS	Parámetros	Valor	Muestras biológicas	Base
Acetone	67-64-1	Acetona	50 mg/l	Orina	Spain. Valores Límite Biológicos
	Observaciones	final de la jornada laboral			

8.2 Controles de la exposición

Controles técnicos apropiados

Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad. Lávense las manos antes de los descansos y después de terminar la jornada laboral.

Protección personal

Protección de los ojos/ la cara

Caretas de protección y gafas de seguridad. Use equipo de protección para los ojos probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes, tales como NIOSH (EE.UU.) o EN 166 (UE).

Protección de la piel

Manipular con guantes. Los guantes deben ser inspeccionados antes de su uso. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso, de conformidad con las leyes aplicables y buenas prácticas de laboratorio. Lavar y secar las manos.

Los guantes de protección seleccionados deben de cumplir con las especificaciones de la Directiva de la UE 89/686/CEE y de la norma EN 374 derivado de ello.

Sumerción

Material: goma butílica

espesura mínima de capa: 0,3 mm

Tiempo de perforación: 480 min

Material probado: Butoject® (KCL 897 / Aldrich Z677647, Talla M)

Salpicaduras

Material: goma butílica

espesura mínima de capa: 0,3 mm

Tiempo de perforación: 480 min

Material probado: Butoject® (KCL 897 / Aldrich Z677647, Talla M)

origen de datos: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Teléfono +49 (0)6659 87300, e-mail

sales@kcl.de, Método de prueba: EN374

Si es utilizado en solución, o mezclado con otras sustancias, y bajo condiciones diferentes de la EN 374, ponerse en contacto con el proveedor de los guantes aprobados CE. Esta recomendación es meramente aconsejable y deberá ser evaluada por un responsable de seguridad e higiene industrial familiarizado con la situación específica de uso previsto por nuestros clientes. No debe interpretarse como una aprobación de oferta para cualquier escenario de uso específico.

Protección Corporal

indumentaria impermeable, Vestimenta protectora antiestática retardante de la flama, El tipo de equipamiento de protección debe ser elegido según la concentración y la cantidad de sustancia peligrosa al lugar específico de trabajo.

Protección respiratoria

Donde el asesoramiento de riesgo muestre que los respiradores purificadores de aire son apropiados, usar un respirador que cubra toda la cara con combinación multi-proposito (EEUU) o tipo AXBEK (EN 14387) respiradores de cartucho de respuesto para controles de ingeniería. Si el respirador es la única protección, usar un respirador suministrado que cubra toda la cara Usar respiradores y componentes testados y aprobados bajo los estándares gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

Control de exposición ambiental

Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

SECCIÓN 9: Propiedades físicas y químicas

9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

a) Aspecto	Forma: líquido, claro Color: incoloro
b) Olor	sin datos disponibles
c) Umbral olfativo	sin datos disponibles
d) pH	sin datos disponibles
e) Punto de fusión/ punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: -94 °C
f) Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	56 °C a 1.013 hPa
g) Punto de inflamación	-17,0 °C - copa cerrada
h) Tasa de evaporación	sin datos disponibles
i) Inflamabilidad (sólido, gas)	sin datos disponibles
j) Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	Límites superior de explosividad: 13 %(V) Límites inferior de explosividad: 2 %(V)
k) Presión de vapor	533,3 hPa a 39,5 °C 245,3 hPa a 20,0 °C
l) Densidad de vapor	sin datos disponibles
m) Densidad relativa	sin datos disponibles
n) Solubilidad en agua	totalmente miscible
o) Coeficiente de reparto n-octanol/agua	log Pow: -0,24
p) Temperatura de auto-inflamación	465,0 °C
q) Temperatura de descomposición	sin datos disponibles

Sigma-Aldrich - 650501

Página 5 de 8

- r) Viscosidad sin datos disponibles
- s) Propiedades explosivas sin datos disponibles
- t) Propiedades combustibles sin datos disponibles

9.2 Otra información de seguridad

Tensión superficial 23,2 mN/m a 20,0 °C

SECCIÓN 10: Estabilidad y reactividad

10.1 Reactividad

sin datos disponibles

10.2 Estabilidad química

Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

sin datos disponibles

10.4 Condiciones que deben evitarse

Calor, llamas y chispas. Temperaturas extremas y luz directa del sol.

10.5 Materiales incompatibles

Bases, Oxidantes, Agentes reductores, La acetona reacciona violentamente con oxiclورو de fósforo.

10.6 Productos de descomposición peligrosos

Otros productos de descomposición peligrosos - sin datos disponibles
En caso de incendio: véase sección 5

SECCIÓN 11: Información toxicológica

11.1 Información sobre los efectos toxicológicos

Toxicidad aguda

DL50 Oral - rata - 5.800 mg/kg

Observaciones: Conducta: alteraciones en el ciclo del sueño Conducta. Terror

CL50 Inhalación - rata - 8 h - 50.100 mg/m³

Inhalación: sin datos disponibles

DL50 Cutáneo - conejillo de indias - 7.426 mg/kg

Corrosión o irritación cutáneas

Piel - conejo

Resultado: Ligera irritación de la piel - 24 h

Lesiones o irritación ocular graves

Ojos - conejo

Resultado: Irritación ocular - 24 h

Sensibilización respiratoria o cutánea

sin datos disponibles

Mutagenicidad en células germinales

sin datos disponibles

Carcinogenicidad

Este producto es o contiene un componente no clasificable con respecto a su carcinogenia en humanos, basado en su clasificación por IARC (International Agency for Research on Cancer; Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer), ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists; Conferencia de Higienistas Industriales Gubernamentales de los Estados Unidos), NTP (National Toxicology Program; Programa Nacional de Toxicología) de los Estados Unidos o EPA (Environmental Protection Agency; Agencia para la Protección del Medio Ambiente) de los Estados Unidos.

IARC: No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o igual a 0,1% como agente carcinógeno humano probable, posible o confirmado por la (IARC) Agencia Internacional de Investigaciones sobre Carcinógenos.

Toxicidad para la reproducción
sin datos disponibles

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única
Puede provocar somnolencia o vértigo.

Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas
sin datos disponibles

Peligro de aspiración
sin datos disponibles

Información Adicional
RTECS: AL3150000

Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

Riñón - Irregularidades - Con base en la evidencia humana

SECCIÓN 12: Información ecológica

12.1 Toxicidad

sin datos disponibles

Toxicidad para las dafnias y otros invertebrados acuáticos CE50 - Daphnia magna (Pulga de mar grande) - 13.500,00 mg/l - 48 h

12.2 Persistencia y degradabilidad

sin datos disponibles

12.3 Potencial de bioacumulación

sin datos disponibles

12.4 Movilidad en el suelo

sin datos disponibles

12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB

La valoración de PBT / mPmB no está disponible ya que la evaluación de la seguridad química no es necesaria / no se ha realizado

12.6 Otros efectos adversos

sin datos disponibles

SECCIÓN 13: Consideraciones relativas a la eliminación

13.1 Métodos para el tratamiento de residuos

Producto

Quemar en un incinerador apto para productos químicos provisto de postquemador y lavador, procediendo con gran cuidado en la ignición ya que este producto es extremadamente inflamable. Ofertar el sobrante y las soluciones no-aprovechables a una compañía de vertidos acreditada.

Envases contaminados

Eliminar como producto no usado.

SECCIÓN 14: Información relativa al transporte

14.1 Número ONU

ADR/RID: 1090

IMDG: 1090

IATA: 1090

14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas

ADR/RID: ACETONA

IMDG: ACETONE

Sigma-Aldrich - 650501

Página 7 de 8

IATA: Acetone

14.3 Clase(s) de peligro para el transporte

ADR/RID: 3

IMDG: 3

IATA: 3

14.4 Grupo embalaje

ADR/RID: II

IMDG: II

IATA: II

14.5 Peligros para el medio ambiente

ADR/RID: no

IMDG Marine pollutant: no

IATA: no

14.6 Precauciones particulares para los usuarios

sin datos disponibles

SECCIÓN 15: Información reglamentaria

La hoja técnica de seguridad cumple con los requisitos de la Reglamento (CE) No. 1907/2006.

15.1 Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla

sin datos disponibles

15.2 Evaluación de la seguridad química

Para este producto no se ha llevado a cabo una evaluación de la seguridad química

SECCIÓN 16: Otra información

Texto íntegro de las Declaraciones-H referidas en las secciones 2 y 3.

EUH066	La exposición repetida puede provocar sequedad o formación de grietas en la piel.
Eye Irrit.	Irritación ocular
Flam. Liq.	Líquidos inflamables
H225	Líquido y vapores muy inflamables.
H319	Provoca irritación ocular grave.
H336	Puede provocar somnolencia o vértigo.
STOT SE	Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única

El texto completo de las frases-R referidas en los puntos 2 y 3

F	Fácilmente inflamable
Xi	Irritante
R11	Fácilmente inflamable.
R36	Irrita los ojos.
R66	La exposición repetida puede provocar sequedad o formación de grietas en la piel.
R67	La inhalación de vapores puede provocar somnolencia y vértigo.

Otros datos

Copyright 2013 Sigma-Aldrich Co. LLC. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. La información contenida en este documento esta basada en el presente estado de nuestro conocimiento y es aplicable a las precauciones de seguridad apropiadas para el producto. No representa ninguna garantía de las propiedades del producto. La Corporación Sigma-Aldrich y sus Compañías Afiliadas, no responderán por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Dirijase a www.sigma-aldrich.com y/o a los términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega.

Acetonitril

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Versión 6.0 Fecha de revisión 21.01.2013

Fecha de impresión 06.01.2014

SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : Acetonitrilo

Referencia : 271004
 Marca : Sigma-Aldrich
 No. Índice : 608-001-00-3
 REACH No. : 01-2119471307-38-XXXX
 No. CAS : 75-05-8

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich Quimica, S.L.
 Ronda de Poniente, 3
 Aptdo. Correos 278
 E-28760 TRES CANTOS -MADRID

Teléfono : +34 91 6619977
 Fax : +34 91 6619642
 E-mail de contacto : eurttechserv@sial.com

1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : 704100087

SECCIÓN 2: Identificación de los peligros

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008

Líquidos inflamables (Categoría 2), H225
 Toxicidad aguda, Oral (Categoría 4), H302
 Toxicidad aguda, Inhalación (Categoría 4), H332
 Toxicidad aguda, Cutáneo (Categoría 4), H312
 Irritación ocular (Categoría 2), H319

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

Clasificación de acuerdo con las Directivas de la UE 67/548/CEE ó 1999/45/CE

F Fácilmente inflamable R11
 Xn Nocivo R20/21/22
 Xi Irritante R36

El texto completo de las frases R mencionadas en esta Sección, se indica en la Sección 16.

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008

Pictograma



Palabra de advertencia Peligro

Indicación(es) de peligro

H225 Líquido y vapores muy inflamables.
 H302 + H312 + H332 Nocivo en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación

Sigma-Aldrich - 271004

Página 1 de 16

H319	Provoca irritación ocular grave.
Declaración(es) de prudencia P210	Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. - No fumar.
P280	Llevar guantes de protección/ prendas de protección.
P305 + P351 + P338	EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.
Declaración Suplementaria del Peligro	ninguno(a)

2.3 Otros Peligros - ninguno(a)

SECCIÓN 3: Composición/información sobre los componentes

3.1 Sustancias

Sinónimos	: Methyl cyanide ACN
Formula	: C ₂ H ₃ N
Peso molecular	: 41,05 g/mol
No. CAS	: 75-05-8
No. CE	: 200-835-2
No. Índice	: 608-001-00-3
Número de registro	: 01-2119471307-38-XXXX

Ingredientes peligrosos de acuerdo con el Reglamento (CE) N° 1272/2008

Componente	Clasificación	Concentración
Acetonitrile		
	Flam. Liq. 2; Acute Tox. 4; Eye Irrit. 2; H225, H302 + H312 + H332, H319	-

Ingrediente peligroso según la Directiva 1999/45/CE

Componente	Clasificación	Concentración
Acetonitrile		
	F, Xn, R11 - R20/21/22 - R36	-

Para el texto completo de las frases de Riesgo y Seguridad mencionadas en esta Sección, ver la Sección 16

SECCIÓN 4: Primeros auxilios

4.1 Descripción de los primeros auxilios

Recomendaciones generales

Consultar a un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio.

Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial. Consultar a un médico.

En caso de contacto con la piel

Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Consultar a un médico.

En caso de contacto con los ojos

Lávese a fondo con agua abundante durante 15 minutos por lo menos y consulte al médico.

Si es tragado

No provocar el vómito. Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar a un médico.

- 4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados**
Los síntomas y efectos más importantes conocidos se describen en la etiqueta (ver sección 2.2) y / o en la sección 11
- 4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente**
sin datos disponibles

SECCIÓN 5: Medidas de lucha contra incendios

- 5.1 Medios de extinción**
Medios de extinción apropiados
Usar agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, polvo seco o dióxido de carbono.
- 5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla**
sin datos disponibles
- 5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios**
Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.
- 5.4 Otros datos**
El agua pulverizada puede ser utilizada para enfriar los contenedores cerrados.

SECCIÓN 6: Medidas en caso de vertido accidental

- 6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia**
Utilícese equipo de protección individual. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas. Asegúrese una ventilación apropiada. Retirar todas las fuentes de ignición. Evacuar el personal a zonas seguras. Tener cuidado con los vapores que se acumulan formando así concentraciones explosivas. Los vapores pueden acumularse en las zonas inferiores.
Equipo de protección individual, ver sección 8.
- 6.2 Precauciones relativas al medio ambiente**
Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.
- 6.3 Métodos y material de contención y de limpieza**
Contener y recoger el derrame con un aspirador aislado de la electricidad o cepillándolo, y meterlo en un envase para su eliminación de acuerdo con las reglamentaciones locales (ver sección 13).
- 6.4 Referencia a otras secciones**
Para eliminación de desechos ver sección 13.

SECCIÓN 7: Manipulación y almacenamiento

- 7.1 Precauciones para una manipulación segura**
Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evitar la inhalación de vapor o neblina.
Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas - No fumar. Tomar medidas para impedir la acumulación de descargas electrostáticas.
Ver precauciones en la sección 2.2
- 7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades**
Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.
Manipular y almacenar en atmósfera inerte.
- 7.3 Usos específicos finales**
Aparte de los usos mencionados en la sección 1.2 no se estipulan otros usos específicos

SECCIÓN 8: Controles de exposición/protección individual

- 8.1 Parámetros de control**
Componentes con valores límite ambientales de exposición profesional.

Componente	No. CAS	Valor	Parámetros de control	Base
Acetonitrile	75-05-8	TWA	40 ppm 70 mg/m3	Valores límite de exposición profesional indicativos
	Observaciones	Identifica la posibilidad de una absorción importante a través de la piel Indicativo		
		VLA-ED	40 ppm 68 mg/m3	Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos - Tabla 1: Límites Ambientales de exposición profesional
		Vía dérmica Agente químico que tiene establecido un valor límite indicativo por la UE.		

Nivel sin efecto derivado (DNEL)

Área de aplicación	Vía de exposición	Efecto en la salud	Valor
Trabajadores	Inhalación	Aguda - efectos locales, Aguda - efectos sistémicos	68 mg/m3
Trabajadores	Contacto con la piel	A largo plazo - efectos sistémicos	32,2mg/kg peso corporal/día
Trabajadores	Inhalación	A largo plazo - efectos locales, A largo plazo - efectos sistémicos	68 mg/m3
Consumidores	Inhalación	Aguda - efectos locales	220 mg/m3
Consumidores	Inhalación	Aguda - efectos sistémicos	22 mg/m3
Consumidores	Inhalación	A largo plazo - efectos sistémicos	4,8 mg/m3

Concentración prevista sin efecto (PNEC)

Compartimiento	Valor
Agua	10 mg/l
Suelo	2,41 mg/kg
Agua de mar	1 mg/l
Agua dulce	10 mg/l
Sedimento de agua dulce	7,53 mg/kg
Planta de tratamiento de aguas residuales in situ	32 mg/l

8.2 Controles de la exposición

Controles técnicos apropiados

Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad. Lávense las manos antes de los descansos y después de terminar la jornada laboral.

Protección personal

Protección de los ojos/ la cara

Caretas de protección y gafas de seguridad. Use equipo de protección para los ojos probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes, tales como NIOSH (EE.UU.) o EN 166 (UE).

Protección de la piel

Manipular con guantes. Los guantes deben ser inspeccionados antes de su uso. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso, de conformidad con las leyes aplicables y buenas prácticas de laboratorio. Lavar y secar las manos.

Los guantes de protección seleccionados deben de cumplir con las especificaciones de la Directiva de la UE 89/686/CEE y de la norma EN 374 derivado de ello.

Sumersión

Material: goma butílica

espesura mínima de capa: 0,3 mm

Tiempo de perforación: 480 min

Material probado: Butoject® (KCL 897 / Aldrich Z677647, Talla M)

Salpicaduras

Material: goma butílica

espesura mínima de capa: 0,3 mm

Tiempo de perforación: 480 min

Material probado: Butoject® (KCL 897 / Aldrich Z677647, Talla M)

origen de datos: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Teléfono +49 (0)6659 87300, e-mail

sales@kcl.de, Método de prueba: EN374

Si es utilizado en solución, o mezclado con otras sustancias, y bajo condiciones diferentes de la EN 374, ponerse en contacto con el proveedor de los guantes aprobados CE. Esta recomendación es meramente aconsejable y deberá ser evaluada por un responsable de seguridad e higiene industrial familiarizado con la situación específica de uso previsto por nuestros clientes. No debe interpretarse como una aprobación de oferta para cualquier escenario de uso específico.

Protección Corporal

Traje de protección completo contra productos químicos, Vestimenta protectora antiestática retardante de la flama. El tipo de equipamiento de protección debe ser elegido según la concentración y la cantidad de sustancia peligrosa al lugar específico de trabajo.

Protección respiratoria

Donde el asesoramiento de riesgo muestre que los respiradores purificadores de aire son apropiados, usar un respirador que cubra toda la cara con combinación multi-proposito (EEUU) o tipo ABEK (EN 14387) respiradores de cartucho de respuesto para controles de ingeniería. Si el respirador es la única protección, usar un respirador suministrado que cubra toda la cara Usar respiradores y componentes testados y aprobados bajo los estándares gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

Control de exposición ambiental

Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

SECCIÓN 9: Propiedades físicas y químicas

9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

a) Aspecto	Forma: claro, líquido Color: incoloro
b) Olor	similar al éter
c) Umbral olfativo	sin datos disponibles
d) pH	sin datos disponibles
e) Punto de fusión/ punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: -48 °C
f) Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	81 - 82 °C
g) Punto de inflamación	2,0 °C - copa cerrada
h) Tasa de evaporación	5,8
i) Inflamabilidad (sólido, gas)	sin datos disponibles
j) Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	Límites superior de explosividad: 16 %(V) Límites inferior de explosividad: 3 %(V)
k) Presión de vapor	73,18 hPa a 15 °C 121,44 hPa a 25 °C 413,23 hPa a 55 °C 98,64 hPa a 20 °C

Sigma-Aldrich - 271004

Página 5 de 16

l)	Densidad de vapor	1,42 - (Aire = 1.0)
m)	Densidad relativa	sin datos disponibles
n)	Solubilidad en agua	totalmente soluble
o)	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	log Pow: -0,54 a 25 °C
p)	Temperatura de auto- inflamación	524,0 °C
q)	Temperatura de descomposición	sin datos disponibles
r)	Viscosidad	sin datos disponibles
s)	Propiedades explosivas	No explosivo
t)	Propiedades comburentes	La sustancia o mezcla no se clasifica como oxidante.

9.2 Otra información de seguridad

Tensión superficial	29,0 mN/m a 20,0 °C
Densidad relativa del vapor	1,42 - (Aire = 1.0)

SECCIÓN 10: Estabilidad y reactividad

10.1 Reactividad

sin datos disponibles

10.2 Estabilidad química

Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

sin datos disponibles

10.4 Condiciones que deben evitarse

Calor, llamas y chispas. Temperaturas extremas y luz directa del sol.

10.5 Materiales incompatibles

Ácidos, Bases, Oxidantes, Agentes reductores, Metales alcalinos

10.6 Productos de descomposición peligrosos

Otros productos de descomposición peligrosos - sin datos disponibles
En caso de incendio: véase sección 5

SECCIÓN 11: Información toxicológica

11.1 Información sobre los efectos toxicológicos

Toxicidad aguda

DL50 Oral - rata - macho - 1.320 - 6.690 mg/kg

CL50 Inhalación - ratón - 4 h - 3587 ppm
(OECD TG 403)

CL50 Inhalación - rata - 4 h - 26,8 mg/l

DL50 Cutáneo - conejo - machos y hembras - > 2.000 mg/kg
(OECD TG 402)

Corrosión o irritación cutáneas

Piel - conejo

Resultado: No irrita la piel
(OECD TG 404)

Lesiones o irritación ocular graves

Ojos - conejo

Resultado: Irrita los ojos.

(OECD TG 405)

Sensibilización respiratoria o cutánea

Buehler Test - conejillo de indias

No produce sensibilización en animales de laboratorio.

(OECD TG 406)

Mutagenicidad en células germinales

Hamster

ovario

Resultado: negativo

mutación en células somáticas de mamíferos

Prueba de Ames

S.typhimurium

Resultado: No es mutágeno en la prueba de Ames.

Hamster

ovario

Resultado: pruebas no concluyentes

intercambio de cromátides

Mutagenicidad (ensayo de micronúcleos)

ratón

Resultado: Se obtuvieron resultados positivos en algunos ensayos in vivo.

Carcinogenicidad

No hay evidencia de carcinogenicidad en estudios con animales.

IARC:

No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o igual a 0,1% como agente carcinógeno humano probable, posible o confirmado por la (IARC) Agencia Internacional de Investigaciones sobre Carcinógenos.

Toxicidad para la reproducción

Los ensayos con animales no mostraron ningún efecto sobre la fertilidad.

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única

La sustancia o mezcla no se clasifica como tóxica específica de órganos diana, exposición única.

Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas

La sustancia o mezcla no se clasifica como tóxica específica de órganos diana, exposición repetida.

Peligro de aspiración

Ninguna clasificación de toxicidad por aspiración

Información Adicional

RTECS: AL7700000

Tratar como un envenenamiento por cianuro., Tener siempre a su alcance un botiquín para cianuro, junto con las instrucciones precisas., La aparición de los síntomas se retrasa generalmente hasta producirse la conversión a cianuro., Náusea, Vómitos, Diarrea, Dolor de cabeza, Vértigo, Sarpullido, Cianosis, excitación, depresión, Somnolencia, deterioro del juicio, Falta de coordinación, estupor, muerte

SECCIÓN 12: Información ecológica

12.1 Toxicidad

Toxicidad para los peces

CL50 - Pimephales promelas (Piscardo de cabeza gorda) - 1.640,00 mg/l - 96 h

NOEC - Oryzias latipes - 102 mg/l - 21 d

Toxicidad para las dafnias y otros invertebrados acuáticos

CE50 - Daphnia magna (Pulga de mar grande) - 3.600 mg/l - 48 h (OECD TG 202)

Sigma-Aldrich - 271004

Página 7 de 16

NOEC - Daphnia magna (Pulga de mar grande) - 160 mg/l - 21 d

12.2 Persistència i degradabilitat

Biodegradabilitat Resultado: 84 % - Fácilmente biodegradable.
(OECD TG 301 C)

12.3 Potencial de bioacumulación

sin datos disponibles

12.4 Movilidad en el suelo

No se espera ser absorbido por el suelo.

12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB

La valoración de PBT / mPmB no está disponible ya que la evaluación de la seguridad química no es necesaria / no se ha realizado

12.6 Otros efectos adversos

Evitar su liberación al medio ambiente.

Estabilidad en el agua

Observaciones: Hidroliza lentamente.

SECCIÓN 13: Consideraciones relativas a la eliminación

13.1 Métodos para el tratamiento de residuos

Producto

Quemar en un incinerador apto para productos químicos provisto de postquemador y lavador, procediendo con gran cuidado en la ignición ya que este producto es extremadamente inflamable. Ofertar el sobrante y las soluciones no-aprovechables a una compañía de vertidos acreditada.

Envases contaminados

Eliminar como producto no usado.

SECCIÓN 14: Información relativa al transporte

14.1 Número ONU

ADR/RID: 1648 IMDG: 1648 IATA: 1648

14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas

ADR/RID: ACETONITRILLO
IMDG: ACETONITRILE
IATA: Acetonitrile

14.3 Clase(s) de peligro para el transporte

ADR/RID: 3 IMDG: 3 IATA: 3

14.4 Grupo embalaje

ADR/RID: II IMDG: II IATA: II

14.5 Peligros para el medio ambiente

ADR/RID: no IMDG Marine Pollutant: no IATA: no

14.6 Precauciones particulares para los usuarios

sin datos disponibles

SECCIÓN 15: Información reglamentaria

La hoja técnica de seguridad cumple con los requisitos de la Reglamento (CE) No. 1907/2006.

15.1 Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla

sin datos disponibles

15.2 Evaluación de la seguridad química

Se ha realizado una Valoración de la Seguridad Química para esta sustancia.

Sigma-Aldrich - 271004

Página 8 de 16

SECCIÓN 16: Otra información

Texto íntegro de las Declaraciones-H referidas en las secciones 2 y 3.

Acute Tox.	Toxicidad aguda
Eye Irrit.	Irritación ocular
Flam. Liq.	Líquidos inflamables
H225	Líquido y vapores muy inflamables.
H302	Nocivo en caso de ingestión.
H302 + H312 + H332	Nocivo en caso de ingestión, contacto con la piel o inhalación
H312	Nocivo en contacto con la piel.

El texto completo de las frases-R referidas en los puntos 2 y 3

F	Fácilmente inflamable
Xn	Nocivo
R11	Fácilmente inflamable.
R20/21/22	Nocivo por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel.
R36	Irrita los ojos.

Otros datos

Copyright 2013 Sigma-Aldrich Co. LLC. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. La información contenida en este documento esta basada en el presente estado de nuestro conocimiento y es aplicable a las precauciones de seguridad apropiadas para el producto. No representa ninguna garantía de las propiedades del producto. La Corporación Sigma-Aldrich y sus Compañías Afiliadas, no responderán por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Dirijase a www.sigma-aldrich.com y/o a los términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega.

Anexo: Escenarios de exposició

Usos identificados:

Uso: Uso industrial

SU 3: Usos industriales: uso de sustancias como tales o en preparados en los polígonos industriales
SU 3, SU9: Usos industriales: uso de sustancias como tales o en preparados en los polígonos industriales, Fabricación de productos químicos finos
PC19: Sustancias intermedias
PC20: Productos como reguladores del ph, agentes floculantes, precipitantes y neutralizantes
PC35: Productos de lavado y limpieza (incluidos los productos que contienen disolventes)
PC40: Disolventes de extracción
PROC1: Uso en procesos cerrados, exposición improbable
PROC2: Utilización en procesos cerrados y continuos con exposición ocasional controlada
PROC3: Uso en procesos por lotes cerrados (síntesis o formulación)
PROC4: Utilización en procesos por lotes y de otro tipo (síntesis) en los que se puede producir la exposición
ERC1, ERC2, ERC4, ERC6a, ERC7: Fabricación de sustancias, Formulación de preparados, Uso industrial de auxiliares tecnológicos en procesos y productos, que no forman parte de artículos, Uso industrial que da lugar a la fabricación de otra sustancia (uso de sustancias intermedias), Uso industrial de sustancias en sistemas cerrados

Uso: Se usa como un reactivo de laboratorio

SU 22: Usos profesionales: Ámbito público (administración, educación, espectáculos, servicios, artesanía)
SU 3, SU 22, SU24: Usos industriales: uso de sustancias como tales o en preparados en los polígonos industriales, Usos profesionales: Ámbito público (administración, educación, espectáculos, servicios, artesanía), Investigación y desarrollo científicos
PC21: Productos químicos de laboratorio
PC40: Disolventes de extracción
PROC3: Uso en procesos por lotes cerrados (síntesis o formulación)
PROC15: Uso como reactivo de laboratorio
ERC4, ERC6a, ERC7: Uso industrial de auxiliares tecnológicos en procesos y productos, que no forman parte de artículos, Uso industrial que da lugar a la fabricación de otra sustancia (uso de sustancias intermedias), Uso industrial de sustancias en sistemas cerrados

Uso: Formulación de preparados

SU 3: Usos industriales: uso de sustancias como tales o en preparados en los polígonos industriales
SU 10: Formulación [mezcla] de preparados y/ o reenvasado (sin incluir aleaciones)
PC21: Productos químicos de laboratorio
PC40: Disolventes de extracción
PROC3: Uso en procesos por lotes cerrados (síntesis o formulación)
PROC5: Mezclado en procesos por lotes para la formulación de preparados y artículos (fases múltiples y/ o contacto significativo)
PROC8b: Transferencia de sustancias o preparados (carga/ descarga) de o hacia buques o grandes contenedores en instalaciones especializadas
PROC9: Transferencia de sustancias o preparados en pequeños contenedores (líneas de llenado especializadas, incluido el pesaje)
ERC2: Formulación de preparados

Uso: Uso industrial de auxiliares tecnológicos en procesos y productos, que no forman parte de artículos

SU 3: Usos industriales: uso de sustancias como tales o en preparados en los polígonos industriales
SU 3, SU9: Usos industriales: uso de sustancias como tales o en preparados en los polígonos industriales, Fabricación de productos químicos finos
PC20: Productos como reguladores del ph, agentes floculantes, precipitantes y neutralizantes
PC35: Productos de lavado y limpieza (incluidos los productos que contienen disolventes)
PC40: Disolventes de extracción
PROC1: Uso en procesos cerrados, exposición improbable
PROC2: Utilización en procesos cerrados y continuos con exposición ocasional controlada

Sigma-Aldrich - 271004

Página 10 de 16

PROC3: Uso en procesos por lotes cerrados (síntesis o formulación)
PROC4: Utilización en procesos por lotes y de otro tipo (síntesis) en los que se puede producir la exposición
ERC4, ERC6b, ERC7: Uso industrial de auxiliares tecnológicos en procesos y productos, que no forman parte de artículos, Uso industrial de auxiliares tecnológicos reactivos, Uso industrial de sustancias en sistemas cerrados

1. Título breve del escenario de exposición: Uso industrial

Grupos de usuarios principales	: SU 3
Sectores de uso final	: SU 3, SU9
Categoría de productos químicos	: PC19, PC20, PC35, PC40
Categorías de proceso	: PROC1, PROC2, PROC3, PROC4
Categorías de emisión al medio ambiente	: ERC1, ERC2, ERC4, ERC6a, ERC7:

2. Escenarios de exposición

2.1 Escenario de contribución que controla la exposición ambiental para: ERC1, ERC2, ERC4, ERC6a, ERC7

Características del producto

Concentración de la sustancia en la Mezcla/Artículo	: Cubre un porcentaje de 100% de sustancia en el producto (a menos que se indique lo contrario).
---	--

2.2 Escenario de contribución que controla la exposición de los trabajadores para: PROC1, PROC2, PROC3, PROC4, PC19, PC20, PC35, PC40

Características del producto

Concentración de la sustancia en la Mezcla/Artículo	: Cubre un porcentaje de 100% de sustancia en el producto (a menos que se indique lo contrario).
Forma física (en el momento del uso)	: Líquido medianamente volátil

Frecuencia y duración del uso

Duración de la aplicación	: > 4 h
Frecuencia de uso	: 220 días / año

Otras condiciones operacionales que afectan a la exposición de los trabajadores

Al exterior / Al Interior	: Al Interior
---------------------------	---------------

Medidas y condiciones técnicas

Proveer de ventilación adecuada., Se requiere una buena práctica de trabajo.

Medidas organizativas para prevenir/limitar emisiones, dispersión y exposición

Asegúrese de que los operarios estén capacitados para minimizar las exposiciones.

Condiciones y medidas relacionadas con la protección personal, la higiene y la evaluación de la salud

Utilice protección adecuada para los ojos y guantes., Equipo de protección individual, ver sección 8.

3. Estimación de la exposición y referencia a su fuente

Ambiente

Se realizó una valoración de la seguridad química según Artículo 14(3) y Anexo I, Párrafo 3 (valoración del peligro para el medio ambiente) y 4 (valoración PBT y MPMB) de REACH. Como no se identificaron peligros no son necesarias una estimación de la exposición ni una caracterización del riesgo (REACH, Anexo I, Párrafo 5.0).

Trabajadores

Escenario	Método de	Condiciones	Valor	Nivel de	RCR*
-----------	-----------	-------------	-------	----------	------

contributivo	Evaluación de la exposición	específicas		exposición	
PROC1	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Cutáneo	0,343 mg/kg peso corporal/día	0,011
PROC1	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Inhalación	0,012 mg/m3	0
PROC2	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Inhalación	12 mg/m3	0,176
PROC2	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Cutáneo	1,37 mg/kg peso corporal/día	0,043
PROC3	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Cutáneo	0,343 mg/kg peso corporal/día	0,011
PROC3	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Inhalación	42,8 mg/m3	0,629
PROC4	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Cutáneo	6,86 mg/kg peso corporal/día	0,213
PROC4	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Inhalación	24 mg/m3	0,353

*Cociente de caracterización del riesgo

4. Orientación al Usuario Intermedio para evaluar si trabaja dentro de los límites fijados por el Escenario de Exposición

Consulte los documentos siguientes: Please refer to the following documents: ECHA Guidance on information requirements and chemical safety assessment Part D: Exposure Scenario Building, Part E: Risk Characterisation and Part G: Extending the SDS; VCI/Cefic REACH Practical Guides on Exposure Assessment and Communications in the Supply Chain; CEFIC Guidance Specific Environmental Release Categories (SPERCs).

1. Título breve del escenario de exposición: Se usa como un reactivo de laboratorio

Grupos de usuarios principales : SU 22
 Sectores de uso final : SU 3, SU 22, SU24
 Categoría de productos químicos : PC21, PC40
 Categorías de proceso : PROC3, PROC15
 Categorías de emisión al medio ambiente : ERC4, ERC6a, ERC7:

2. Escenarios de exposición

2.1 Escenario de contribución que controla la exposición ambiental para: ERC4, ERC6a, ERC7

Características del producto

Concentración de la sustancia en la Mezcla/Artículo : Cubre un porcentaje de 100% de sustancia en el producto (a menos que se indique lo contrario).

2.2 Escenario de contribución que controla la exposición de los trabajadores para: PROC3, PROC15, PC21, PC40

Características del producto

Concentración de la sustancia en la Mezcla/Artículo : Cubre un porcentaje de 100% de sustancia en el producto (a menos que se indique lo contrario).
 Forma física (en el momento del uso) : Líquido medianamente volátil

Frecuencia y duración del uso

Duración de la aplicación : > 4 h
 Frecuencia de uso : 220 días / año

Otras condiciones operacionales que afectan a la exposición de los trabajadores

Al exterior / Al Interior : Al Interior

Medidas y condiciones técnicas

Utilizar solamente en áreas provistas de ventilación y extracción apropiadas., Se requiere una buena práctica de trabajo.

Medidas organizativas para prevenir/limitar emisiones, dispersión y exposición

Asegúrese de que los operarios estén capacitados para minimizar las exposiciones.

Condiciones y medidas relacionadas con la protección personal, la higiene y la evaluación de la salud

Utilice protección adecuada para los ojos y guantes., Equipo de protección individual, ver sección 8.

3. Estimación de la exposición y referencia a su fuente

Ambiente

Se realizó una valoración de la seguridad química según Artículo 14(3) y Anexo I, Párrafo 3 (valoración del peligro para el medio ambiente) y 4 (valoración PBT y MPMB) de REACH. Como no se identificaron peligros no son necesarias una estimación de la exposición ni una caracterización del riesgo (REACH, Anexo I, Párrafo 5.0).

Trabajadores

Escenario contributivo	Método de Evaluación de la exposición	Condiciones específicas	Valor	Nivel de exposición	RCR*
PROC3	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Cutáneo	0,343 mg/kg peso corporal/día	0,011
PROC3	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Inhalación	42,8 mg/m3	0,629
PROC15	ECETOC TRA	Con Ventilación por Extracción Local	Cutáneo	0,0343 mg/kg peso corporal/día	0,001
PROC15	ECETOC TRA	Con Ventilación por Extracción Local	Inhalación	3,42 mg/m3	0,05

*Cociente de caracterización del riesgo

4. Orientación al Usuario Intermedio para evaluar si trabaja dentro de los límites fijados por el Escenario de Exposición

Consulte los documentos siguientes: Please refer to the following documents: ECHA Guidance on information requirements and chemical safety assessment Part D: Exposure Scenario Building, Part E: Risk Characterisation and Part G: Extending the SDS; VCI/Cefic REACH Practical Guides on Exposure Assessment and Communications in the Supply Chain; CEFIC Guidance Specific Environmental Release Categories (SPERCs).

1. Título breve del escenario de exposición: Formulación de preparados

Grupos de usuarios principales : SU 3
 Sectores de uso final : SU 10
 Categoría de productos químicos : PC21, PC40
 Categorías de proceso : PROC3, PROC5, PROC8b, PROC9
 Categorías de emisión al medio ambiente : ERC2:

2. Escenarios de exposición

2.1 Escenario de contribución que controla la exposición ambiental para: ERC2

Características del producto

Sigma-Aldrich - 271004

Página 13 de 16

Concentració de la substància en la Mezcla/Article : Cobre un percentatge de 100% de substància en el producte (a menys que se indique lo contrari).

2.2 Escenari de contribució que controla la exposició de los treballadors para: PROC3, PROC5, PROC8b, PROC9, PC21, PC40

Característiques del producte

Concentració de la substància en la Mezcla/Article : Cobre un percentatge de 100% de substància en el producte (a menys que se indique lo contrari).
Forma física (en el moment del uso) : Líquido medianamente volátil

Frecuencia y duración del uso

Duración de la aplicación : > 4 h
Frecuencia de uso : 220 días / año

Otras condiciones operacionales que afectan a la exposición de los trabajadores

Al exterior / Al Interior : Al Interior

Medidas y condiciones técnicas

Utilizar solamente en áreas provistas de ventilación y extracción apropiadas., Se requiere una buena práctica de trabajo.

Medidas organizativas para prevenir/limitar emisiones, dispersión y exposición

Asegúrese de que los operarios estén capacitados para minimizar las exposiciones.

Condiciones y medidas relacionadas con la protección personal, la higiene y la evaluación de la salud

Utilice protección adecuada para los ojos y guantes., Equipo de protección individual, ver sección 8.

3. Estimación de la exposición y referencia a su fuente

Ambiente

Se realizó una valoración de la seguridad química según Artículo 14(3) y Anexo I, Párrafo 3 (valoración del peligro para el medio ambiente) y 4 (valoración PBT y MPMB) de REACH. Como no se identificaron peligros no son necesarias una estimación de la exposición ni una caracterización del riesgo (REACH, Anexo I, Párrafo 5.0).

Trabajadores

Escenario contributivo	Método de Evaluación de la exposición	Condiciones específicas	Valor	Nivel de exposición	RCR*
PROC3	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Inhalación	42,8 mg/m3	0,629
PROC3	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Cutáneo	0,343 mg/kg peso corporal/día	0,011
PROC5	ECETOC TRA	Con Ventilación por Extracción Local	Cutáneo	0,0686 mg/kg peso corporal/día	0,002
PROC5	ECETOC TRA	Con Ventilación por Extracción Local	Inhalación	8,55 mg/m3	0,126
PROC8b	ECETOC TRA	Con Ventilación por Extracción Local	Inhalación	2,56 mg/m3	0,038
PROC8b	ECETOC TRA	Con Ventilación por Extracción Local	Cutáneo	0,686 mg/kg peso corporal/día	0,021
PROC9	ECETOC TRA	Con Ventilación	Cutáneo	0,686 mg/kg	0,021

Sigma-Aldrich - 271004

Página 14 de 16

		por Extracción Local		peso corporal/día	
PROC9	ECETOC TRA	Con Ventilación por Extracción Local	Inhalación	34,2 mg/m3	0,503

*Cociente de caracterización del riesgo

4. Orientación al Usuario Intermedio para evaluar si trabaja dentro de los límites fijados por el Escenario de Exposición

Consulte los documentos siguientes: Please refer to the following documents: ECHA Guidance on information requirements and chemical safety assessment Part D: Exposure Scenario Building, Part E: Risk Characterisation and Part G: Extending the SDS; VCI/Cefic REACH Practical Guides on Exposure Assessment and Communications in the Supply Chain; CEFIC Guidance Specific Environmental Release Categories (SPERCs).

1. Título breve del escenario de exposición: Uso industrial de auxiliares tecnológicos en procesos y productos, que no forman parte de artículos

Grupos de usuarios principales : SU 3
 Sectores de uso final : SU 3, SU9
 Categoría de productos químicos : PC20, PC35, PC40
 Categorías de proceso : PROC1, PROC2, PROC3, PROC4
 Categorías de emisión al medio ambiente : ERC4, ERC6b, ERC7:

2. Escenarios de exposición

2.1 Escenario de contribución que controla la exposición ambiental para: ERC4, ERC6b, ERC7

Características del producto

Concentración de la sustancia en la Mezcla/Artículo : Cubre un porcentaje de 100% de sustancia en el producto (a menos que se indique lo contrario).

2.2 Escenario de contribución que controla la exposición de los trabajadores para: PROC1, PROC2, PROC3, PROC4, PC20, PC35, PC40

Características del producto

Concentración de la sustancia en la Mezcla/Artículo : Cubre un porcentaje de 100% de sustancia en el producto (a menos que se indique lo contrario).
 Forma física (en el momento del uso) : Líquido medianamente volátil

Frecuencia y duración del uso

Duración de la aplicación : > 4 h
 Frecuencia de uso : 220 días / año

Otras condiciones operacionales que afectan a la exposición de los trabajadores

Al exterior / Al Interior : Al Interior

Medidas y condiciones técnicas

Proveer de ventilación adecuada., Se requiere una buena práctica de trabajo.

Medidas organizativas para prevenir/limitar emisiones, dispersión y exposición

Asegúrese de que los operarios estén capacitados para minimizar las exposiciones.

Condiciones y medidas relacionadas con la protección personal, la higiene y la evaluación de la salud

Utilice protección adecuada para los ojos y guantes., Equipo de protección individual, ver sección 8.

3. Estimación de la exposición y referencia a su fuente

Ambiente

Se realizó una valoración de la seguridad química según Artículo 14(3) y Anexo I, Párrafo 3 (valoración del peligro para el medio ambiente) y 4 (valoración PBT y MPMB) de REACH. Como no se identificaron peligros no son necesarias una estimación de la exposición ni una caracterización del riesgo (REACH).

Sigma-Aldrich - 271004

Página 15 de 16

Anexo I, Pàrrafo 5.0).

Trabajadores

Escenario contributivo	Método de Evaluación de la exposición	Condiciones específicas	Valor	Nivel de exposición	RCR*
PROC1	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Cutáneo	0,343 mg/kg peso corporal/día	0,011
PROC1	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Inhalación	0,012 mg/m3	0
PROC2	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Cutáneo	1,37 mg/kg peso corporal/día	0,043
PROC2	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Inhalación	12 mg/m3	0,176
PROC3	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Inhalación	42,8 mg/m3	0,629
PROC3	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Cutáneo	0,343 mg/kg peso corporal/día	0,011
PROC4	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Cutáneo	6,86 mg/kg peso corporal/día	0,213
PROC4	ECETOC TRA	Ventilación sin Extractor Local	Inhalación	24 mg/m3	0,353

*Cociente de caracterización del riesgo

4. Orientación al Usuario Intermedio para evaluar si trabaja dentro de los límites fijados por el Escenario de Exposición

Consulte los documentos siguientes: Please refer to the following documents: ECHA Guidance on information requirements and chemical safety assessment Part D: Exposure Scenario Building, Part E: Risk Characterisation and Part G: Extending the SDS; VCI/Cefic REACH Practical Guides on Exposure Assessment and Communications in the Supply Chain; CEFIC Guidance Specific Environmental Release Categories (SPERCs).

EDOT

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006
Versión 5.0 Fecha de revisión 26.12.2012
Fecha de impresión 06.01.2014

1. IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA O LA MEZCLA Y DE LA SOCIEDAD O LA EMPRESA

1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : 3,4-Ethylenedioxythiophene

Referencia : 483028
Marca : Aldrich
No. CAS : 126213-50-1

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich Quimica, S.L.
Ronda de Poniente, 3
Apto. Correos 278
E-28760 TRES CANTOS -MADRID

Teléfono : +34 91 6619977
Fax : +34 91 6619642
E-mail de contacto : eurtechserv@sial.com

1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : 704100087

2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]

Toxicidad aguda, Cutáneo (Categoría 3)
Toxicidad aguda, Oral (Categoría 4)
Irritación ocular (Categoría 2)

Clasificación de acuerdo con las Directivas de la UE 67/548/CEE ó 1999/45/CE

Nocivo en contacto con la piel y por ingestión. Irrita los ojos.

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]

Pictograma



Palabra de advertencia : Peligro

Indicación(es) de peligro

H302 : Nocivo en caso de ingestión.
H311 : Tóxico en contacto con la piel.
H319 : Provoca irritación ocular grave.

Declaración(es) de prudencia

P280 : Llevar guantes de protección/ prendas de protección.
P305 + P351 + P338 : EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.

P312 : Llamar a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un

Aldrich - 483028

Página 1 de 7

médico en caso de malestar.

Declaración Suplementaria del Peligro ninguno(a)

De acuerdo con la Directiva Europea 67/548/CEE, y sus enmiendas.

Símbolo(s) de peligrosidad



Frase(s) - R

R21/22

R36

Nocivo en contacto con la piel y por ingestión.

Irrita los ojos.

Frase(s) - S

S26

En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico.

S36

Úsese indumentaria protectora adecuada.

2.3 Otros Peligros - ninguno(a)

3. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES

3.1 Sustancias

Sinónimos : 2,3-Dihydrothieno[3,4-b]-1,4-dioxin
EDOT

Formula : C₆H₆O₂S

Peso molecular : 142,18 g/mol

Componente	Concentración
3,4-Ethylendioxythiophene	
No. CAS	126213-50-1
	-

4. PRIMEROS AUXILIOS

4.1 Descripción de los primeros auxilios

Recomendaciones generales

Consultar a un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio.

Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial.

Consultar a un médico.

En caso de contacto con la piel

Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Llevar al afectado en seguida a un hospital. Consultar a un médico.

En caso de contacto con los ojos

Lávese a fondo con agua abundante durante 15 minutos por lo menos y consulte al médico.

Si es tragado

Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar a un médico.

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

sin datos disponibles

5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

5.1 Medios de extinción

Medios de extinción apropiados

Usar agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, polvo seco o dióxido de carbono.

5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

Óxidos de carbono, Óxidos de azufre

5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.

5.4 Otros datos

sin datos disponibles

6. MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL

6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia

Usar protección respiratoria. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas. Asegúrese una ventilación apropiada. Evacuar el personal a zonas seguras.

6.2 Precauciones relativas al medio ambiente

Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado. La descarga en el ambiente debe ser evitada.

6.3 Métodos y material de contención y de limpieza

Empapar con material absorbente inerte y eliminar como un desecho especial. Guardar en contenedores apropiados y cerrados para su eliminación.

6.4 Referencia a otras secciones

Para eliminación de desechos ver sección 13.

7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

7.1 Precauciones para una manipulación segura

Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evitar la inhalación de vapor o neblina. Disposiciones normales de protección preventivas de incendio.

7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades

Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.

Temperatura de almacenaje recomendada: 2 - 8 °C

7.3 Usos específicos finales

sin datos disponibles

8. CONTROLES DE EXPOSICIÓN/ PROTECCIÓN INDIVIDUAL

8.1 Parámetros de control

Componentes con valores límite ambientales de exposición profesional.

No contiene sustancias con valores límites de exposición profesional.

8.2 Controles de la exposición

Controles técnicos apropiados

Evitar el contacto con la piel, ojos y ropa. Lávense las manos antes de los descansos e inmediatamente después de manipular la sustancia.

Protección personal

Protección de los ojos/ la cara

Caretas de protección y gafas de seguridad. Use equipo de protección para los ojos probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes, tales como NIOSH (EE.UU.) o EN 166 (UE).

Protección de la piel

Manipular con guantes. Los guantes deben ser inspeccionados antes de su uso. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso, de conformidad con las leyes aplicables y buenas prácticas de laboratorio. Lavar y secar las manos.

Los guantes de protección seleccionados deben de cumplir con las especificaciones de la Directiva de la UE 89/686/CEE y de la norma EN 374 derivado de ello.

Protección Corporal

Traje de protección completo contra productos químicos, El tipo de equipamiento de protección debe ser elegido según la concentración y la cantidad de sustancia peligrosa al lugar específico de trabajo.

Protección respiratoria

Donde el asesoramiento de riesgo muestre que los respiradores purificadores de aire son apropiados, usar un respirador que cubra toda la cara con combinación multi-proposito (EEUU) o tipo ABEK (EN 14387) respiradores de cartucho de respuesto para controles de ingeniería. Si el respirador es la única protección, usar un respirador suministrado que cubra toda la cara Usar respiradores y componentes testados y aprobados bajo los estándares gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

a) Aspecto	Forma: líquido Color: amarillo claro
b) Olor	sin datos disponibles
c) Umbral olfativo	sin datos disponibles
d) pH	sin datos disponibles
e) Punto de fusión/ punto de congelación	Punto/intervalo de fusión: 10,5 °C
f) Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición	193 °C - lit.
g) Punto de inflamación	104 °C - copa cerrada
h) Tasa de evaporación	sin datos disponibles
i) Inflamabilidad (sólido, gas)	sin datos disponibles
j) Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	sin datos disponibles
k) Presión de vapor	13 hPa a 90 °C
l) Densidad de vapor	sin datos disponibles
m) Densidad relativa	1,331 g/cm ³ a 25 °C
n) Solubilidad en agua	ligeramente soluble, soluble
o) Coeficiente de reparto n-octanol/agua	log Pow: 1,73
p) Temperatura de auto-inflamación	sin datos disponibles
q) Temperatura de descomposición	sin datos disponibles
r) Viscosidad	sin datos disponibles
s) Propiedades explosivas	sin datos disponibles

Aldrich - 483028

Pagina 4 de 7

t)	Propiedades comburentes	sin datos disponibles
9.2	Otra información de seguridad	
	sin datos disponibles	
10.	ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD	
10.1	Reactividad	
	sin datos disponibles	
10.2	Estabilidad química	
	sin datos disponibles	
10.3	Posibilidad de reacciones peligrosas	
	sin datos disponibles	
10.4	Condiciones que deben evitarse	
	sin datos disponibles	
10.5	Materiales incompatibles	
	Agentes oxidantes fuertes	
10.6	Productos de descomposición peligrosos	
	Otros productos de descomposición peligrosos - sin datos disponibles	
11.	INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA	
11.1	Información sobre los efectos toxicológicos	
	Toxicidad aguda	
	DL50 Oral - rata - 615 mg/kg	
	DL50 Cutáneo - rata - 894 mg/kg	
	Corrosión o irritación cutáneas	
	sin datos disponibles	
	Lesiones o irritación ocular graves	
	sin datos disponibles	
	Sensibilización respiratoria o cutánea	
	sin datos disponibles	
	Mutagenicidad en células germinales	
	sin datos disponibles	
	Carcinogenicidad	
	IARC:	No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o igual a 0,1% como agente carcinógeno humano probable, posible o confirmado por la (IARC) Agencia Internacional de Investigaciones sobre Carcinógenos.
	Toxicidad para la reproducción	
	sin datos disponibles	
	Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única	
	sin datos disponibles	
	Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas	
	sin datos disponibles	
	Peligro de aspiración	
	sin datos disponibles	
	Efectos potenciales sobre la salud	
	Inhalación	Puede ser nocivo si se inhala. Puede provocar una irritación en el tracto respiratorio.
	Ingestión	Nocivo por ingestión.
	Piel	Tóxico si se absorbe por la piel. Puede provocar una irritación de la piel.

Aldrich - 483028

Página 5 de 7

Ojos

Provoca irritación ocular grave.

Signos y Síntomas de la Exposición

Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

Información Adicional

RTECS: sin datos disponibles

12. INFORMACIÓN ECOLÓGICA

12.1 Toxicidad

Toxicidad para los peces CL50 - Danio rerio (pez zebra) - 27,5 mg/l

Toxicidad para las dafnias y otros invertebrados acuáticos CE50 - Daphnia magna (Pulga de mar grande) - 22 mg/l - 48 h

12.2 Persistencia y degradabilidad

sin datos disponibles

12.3 Potencial de bioacumulación

sin datos disponibles

12.4 Movilidad en el suelo

sin datos disponibles

12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB

sin datos disponibles

12.6 Otros efectos adversos

Nocivo para los organismos acuáticos.
sin datos disponibles

13. CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN

13.1 Métodos para el tratamiento de residuos

Producto

Ofertar el sobrante y las soluciones no-aprovechables a una compañía de vertidos acreditada. Para la eliminación de este producto, dirigirse a un servicio profesional autorizado.

Envases contaminados

Eliminar como producto no usado.

14. INFORMACIÓN RELATIVA AL TRANSPORTE

14.1 Número ONU

ADR/RID: 2810 IMDG: 2810 IATA: 2810

14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas

ADR/RID: LÍQUIDO ORGÁNICO TÓXICO, N.E.P. (3,4-Ethylenedioxythiophene)

IMDG: TOXIC LIQUID, ORGANIC, N.O.S. (3,4-Ethylenedioxythiophene)

IATA: Toxic liquid, organic, n.o.s. (3,4-Ethylenedioxythiophene)

14.3 Clase(s) de peligro para el transporte

ADR/RID: 6.1 IMDG: 6.1 IATA: 6.1

14.4 Grupo embalaje

ADR/RID: III IMDG: III IATA: III

14.5 Peligros para el medio ambiente

ADR/RID: no IMDG Marine Pollutant: no IATA: no

14.6 Precauciones particulares para los usuarios

sin datos disponibles

15. INFORMACIÓN REGLAMENTARIA

La hoja técnica de seguridad cumple con los requisitos de la Reglamento (CE) No. 1907/2006.

15.1 Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla

sin datos disponibles

15.2 Evaluación de la seguridad química

sin datos disponibles

16. OTRA INFORMACIÓN

Otros datos

Copyright 2012 Sigma-Aldrich Co. LLC. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. La información contenida en este documento esta basada en el presente estado de nuestro conocimiento y es aplicable a las precauciones de seguridad apropiadas para el producto. No representa ninguna garantía de las propiedades del producto. La Corporación Sigma-Aldrich y sus Compañías Afiliadas, no responderán por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Dirijase a www.sigma-aldrich.com y/o a los términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega.

Etanol

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Versión 5.2 Fecha de revisión 23.04.2013

Fecha de impresión 07.01.2014

SECCIÓN 1: Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : Etanol

Referencia : E7023

Marca : Sigma-Aldrich

No. Índice : 603-002-00-5

REACH No. : Un número de registro no está disponible para esta sustancia, ya que la sustancia o sus usos están exentos del registro, el tonelaje anual no requiere registro o dicho registro está previsto para una fecha posterior

No. CAS : 64-17-5

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich Química, S.L.
Ronda de Poniente, 3
Aptdo. Correos 278
E-28760 TRES CANTOS -MADRID

Teléfono : +34 91 6619977

Fax : +34 91 6619642

E-mail de contacto : eurtechserv@sial.com

1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : 704100087

SECCIÓN 2: Identificación de los peligros

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008

Líquidos inflamables (Categoría 2), H225

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

Clasificación de acuerdo con las Directivas de la UE 67/548/CEE ó 1999/45/CE

F Fácilmente inflamable R11

El texto completo de las frases R mencionadas en esta Sección, se indica en la Sección 16.

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008

Pictograma



Palabra de advertencia Peligro

Indicación(es) de peligro

H225

Líquido y vapores muy inflamables.

Declaración(es) de prudencia

P210

Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. - No fumar.

Declaración Suplementaria del ninguno(a)

Sigma-Aldrich - E7023

Página 1 de 7

Peligro

2.3 Otros Peligros - ninguno(a)

SECCIÓN 3: Composición/información sobre los componentes

3.1 Sustancias

Sinónimos	: Ethyl alcohol
Formula	: C ₂ H ₆ O
Peso molecular	: 46,07 g/mol
No. CAS	: 64-17-5
No. CE	: 200-578-6
No. Índice	: 603-002-00-5

Según la normativa aplicable no es necesario divulgar ninguno de los componentes.

Para el texto completo de las frases de Riesgo y Seguridad mencionadas en esta Sección, ver la Sección 16

SECCIÓN 4: Primeros auxilios

4.1 Descripción de los primeros auxilios

Recomendaciones generales

Consultar a un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio.

Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial. Consultar a un médico.

En caso de contacto con la piel

Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Consultar a un médico.

En caso de contacto con los ojos

Lávese a fondo con agua abundante durante 15 minutos por lo menos y consulte al médico.

Si es tragado

No provocar el vómito. Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar a un médico.

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

Los síntomas y efectos más importantes conocidos se describen en la etiqueta (ver sección 2.2) y / o en la sección 11

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

sin datos disponibles

SECCIÓN 5: Medidas de lucha contra incendios

5.1 Medios de extinción

Medios de extinción apropiados

Usar agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, polvo seco o dióxido de carbono.

5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

sin datos disponibles

5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.

5.4 Otros datos

El agua pulverizada puede ser utilizada para enfriar los contenedores cerrados.

SECCIÓ 6: Medidas en caso de vertido accidental

6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia

Utilícese equipo de protección individual. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas. Asegúrese una ventilación apropiada. Retirar todas las fuentes de ignición. Evacuar el personal a zonas seguras. Tener cuidado con los vapores que se acumulan formando así concentraciones explosivas. Los vapores pueden acumularse en las zonas inferiores. Equipo de protección individual, ver sección 8.

6.2 Precauciones relativas al medio ambiente

Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

6.3 Métodos y material de contención y de limpieza

Contener y recoger el derrame con un aspirador aislado de la electricidad o cepillándolo, y meterlo en un envase para su eliminación de acuerdo con las reglamentaciones locales (ver sección 13).

6.4 Referencia a otras secciones

Para eliminación de desechos ver sección 13.

SECCIÓ 7: Manipulación y almacenamiento

7.1 Precauciones para una manipulación segura

Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evitar la inhalación de vapor o neblina. Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas - No fumar. Tomar medidas para impedir la acumulación de descargas electrostáticas. Ver precauciones en la sección 2.2

7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades

Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado. Los contenedores que se abren deben volverse a cerrar cuidadosamente y mantener en posición vertical para evitar pérdidas.

Higroscópico.

7.3 Usos específicos finales

Aparte de los usos mencionados en la sección 1.2 no se estipulan otros usos específicos

SECCIÓ 8: Controles de exposición/protección individual

8.1 Parámetros de control

Componentes con valores límite ambientales de exposición profesional.

Componente	No. CAS	Valor	Parámetros de control	Base
Ethanol	64-17-5	VLA-ED	1.000 ppm 1.910 mg/m ³	Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos - Tabla 1: Límites Ambientales de exposición profesional
	Observaciones	Esta sustancia tiene prohibida total o parcialmente su comercialización y uso como fitosanitario y/o como biocida. Para una información detallada acerca de las prohibiciones consúltese: Base de datos de productos biocidas: http://www.msc.es/ciudadanos/saludAmbLaboral/prodQuimicos/sustPreparatorias/biocidas/frmRegistroPlaguicidas.jsp Base de datos de productos fitosanitarios: http://www.mapa.es/es/agricultura/pags/fitos/registro/menu.asp		

8.2 Controles de la exposición

Controles técnicos apropiados

Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad. Lávense las manos antes de los descansos y después de terminar la jornada laboral.

Protección personal

Protección de los ojos/ la cara

Caretas de protección y gafas de seguridad. Use equipo de protección para los ojos probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes, tales como NIOSH (EE.UU.) o EN 166 (UE).

Protección de la piel

Manipular con guantes. Los guantes deben ser inspeccionados antes de su uso. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso, de conformidad con las leyes aplicables y buenas prácticas de laboratorio. Lavar y secar las manos.

Los guantes de protección seleccionados deben de cumplir con las especificaciones de la Directiva de la UE 89/686/CEE y de la norma EN 374 derivado de ello.

Sumerción

Material: goma butílica

espesura mínima de capa: 0,3 mm

Tiempo de perforación: 480 min

Material probado: Butoject® (KCL 897 / Aldrich Z677647, Talla M)

Salpicaduras

Material: Caucho nitrilo

espesura mínima de capa: 0,2 mm

Tiempo de perforación: 38 min

Material probado: Dermatrill® P (KCL 743 / Aldrich Z677388, Talla M)

origen de datos: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Teléfono +49 (0)6659 87300, e-mail

sales@kcl.de, Método de prueba: EN374

Si es utilizado en solución, o mezclado con otras sustancias, y bajo condiciones diferentes de la EN 374, ponerse en contacto con el proveedor de los guantes aprobados CE. Esta recomendación es meramente aconsejable y deberá ser evaluada por un responsable de seguridad e higiene industrial familiarizado con la situación específica de uso previsto por nuestros clientes. No debe interpretarse como una aprobación de oferta para cualquier escenario de uso específico.

Protección Corporal

indumentaria impermeable, Vestimenta protectora antiestática retardante de la flama, El tipo de equipamiento de protección debe ser elegido según la concentración y la cantidad de sustancia peligrosa al lugar específico de trabajo.

Protección respiratoria

Donde el asesoramiento de riesgo muestre que los respiradores purificadores de aire son apropiados, usar un respirador que cubra toda la cara con combinación multi-proposito (EEUU) o tipo ABEK (EN 14387) respiradores de cartucho de respuesta para controles de ingeniería. Si el respirador es la única protección, usar un respirador suministrado que cubra toda la cara Usar respiradores y componentes testados y aprobados bajo los estándares gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

Control de exposición ambiental

Impedir nuevos escapes o derrames si puede hacerse sin riesgos. No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

SECCIÓN 9: Propiedades físicas y químicas

9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

- | | |
|---------------------------|--|
| a) Aspecto | Forma: líquido, claro
Color: incoloro |
| b) Olor | sin datos disponibles |
| c) Umbral olfativo | sin datos disponibles |
| d) pH | sin datos disponibles |
| e) Punto de fusión/ punto | -144,0 °C |

Sigma-Aldrich - E7023

Página 4 de 7

	de congelació	
f)	Punto inicial de ebullició e interval de ebullició	78,0 - 80,0 °C
g)	Punto de inflamació	14,0 °C - copa cerrada
h)	Tasa de evaporación	sin datos disponibles
i)	Inflamabilidad (sólido, gas)	sin datos disponibles
j)	Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos	Límites superior de explosividad: 19 %(V) Límites inferior de explosividad: 3,3 %(V)
k)	Presión de vapor	59,5 hPa a 20,0 °C
l)	Densidad de vapor	sin datos disponibles
m)	Densidad relativa	0,7974 g/cm3
n)	Solubilidad en agua	totalmente soluble
o)	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	sin datos disponibles
p)	Temperatura de auto-inflamación	363,0 °C
q)	Temperatura de descomposición	sin datos disponibles
r)	Viscosidad	sin datos disponibles
s)	Propiedades explosivas	sin datos disponibles
t)	Propiedades comburentes	sin datos disponibles

9.2 Otra información de seguridad
sin datos disponibles

SECCIÓN 10: Estabilidad y reactividad

10.1 Reactividad

sin datos disponibles

10.2 Estabilidad química

Estable bajo las condiciones de almacenamiento recomendadas.

10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

sin datos disponibles

10.4 Condiciones que deben evitarse

Calor, llamas y chispas. Temperaturas extremas y luz directa del sol.

10.5 Materiales incompatibles

Metales alcalinos, Amoníaco, Oxidantes, Peróxidos

10.6 Productos de descomposición peligrosos

Otros productos de descomposición peligrosos - sin datos disponibles
En caso de incendio: véase sección 5

SECCIÓN 11: Información toxicológica

11.1 Información sobre los efectos toxicológicos

Toxicidad aguda

DL50 Oral - rata - 7.060 mg/kg

Observaciones: Pulmones, torax o Respiración: Otras alteraciones

Sigma-Aldrich - E7023

Página 5 de 7

CL50 Inhalación - rata - 10 h - 20000 ppm

Corrosión o irritación cutáneas

Piel - conejo

Resultado: Irritación de la piel - 24 h

Lesiones o irritación ocular graves

Ojos - conejo

Resultado: Ligera irritación en los ojos - 24 h

(Prueba de Draize)

Sensibilización respiratoria o cutánea

sin datos disponibles

Mutagenicidad en células germinales

sin datos disponibles

Carcinogenicidad

Carcinogenicidad - ratón - Oral

Tumorigeno: Tumorigeno sin pruebas concluyentes según los criterios del RTECS Hepáticos: Tumores

Hematológicos:: Linfomas incluyendo enfermedad de Hodgkin

IARC: No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o igual a 0,1% como agente carcinógeno humano probable, posible o confirmado por la (IARC) Agencia Internacional de Investigaciones sobre Carcinógenos.

Toxicidad para la reproducción

Toxicidad para la reproducción - Humanos - hembra - Oral

Efectos sobre el Neonato: Índice APGAR (sólo humanos) Efectos sobre el Neonato: Otros efectos o

medidas sobre el feto Efectos sobre el Neonato: Drogodependencia

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única

sin datos disponibles

Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas

sin datos disponibles

Peligro de aspiración

sin datos disponibles

Información Adicional

RTECS: KQ6300000

Depresión del sistema nervioso central, narcosis, Lesiones cardíacas, Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

SECCIÓN 12: Información ecológica

12.1 Toxicidad

sin datos disponibles

12.2 Persistencia y degradabilidad

sin datos disponibles

12.3 Potencial de bioacumulación

sin datos disponibles

12.4 Movilidad en el suelo

sin datos disponibles

12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB

La valoración de PBT / mPmB no está disponible ya que la evaluación de la seguridad química no es necesaria / no se ha realizado

12.6 Otros efectos adversos

sin datos disponibles

Eliminar como producto no usado.

sin datos disponibles

Para este producto no se ha llevado a cabo una evaluación de la seguridad química

La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. La información contenida en este documento esta basada en el presente estado de nuestro conocimiento y es aplicable a las precauciones de seguridad apropiadas para el producto. No representa ninguna garantía de las propiedades del producto. La Corporación Sigma-Aldrich y sus Compañías Afiliadas, no responderán por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Dirijase a www.sigma-aldrich.com y/o a los términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega.

Perclorat de liti

SIGMA-ALDRICH

sigma-aldrich.com

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD

de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006
Versión 5.0 Fecha de revisión 30.10.2012
Fecha de impresión 06.01.2014

1. IDENTIFICACIÓN DE LA SUSTANCIA O LA MEZCLA Y DE LA SOCIEDAD O LA EMPRESA

1.1 Identificadores del producto

Nombre del producto : Perclorato de litio

Referencia : 431567
Marca : Aldrich
No. CAS : 7791-03-9

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados : Reactivos para laboratorio, Fabricación de sustancias

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía : Sigma-Aldrich Quimica, S.L.
Ronda de Poniente, 3
Apto. Correos 278
E-28760 TRES CANTOS -MADRID

Teléfono : +34 91 6619977
Fax : +34 91 6619642
E-mail de contacto : eurtechserv@sial.com

1.4 Teléfono de emergencia

Teléfono de Urgencia : 704100087

2. IDENTIFICACIÓN DE LOS PELIGROS

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]

Sólidos comburentes (Categoría 2)

Irritación cutáneas (Categoría 2)

Irritación ocular (Categoría 2)

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única (Categoría 3)

Clasificación de acuerdo con las Directivas de la UE 67/548/CEE ó 1999/45/CE

Peligro de fuego en contacto con materias combustibles. Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado de acuerdo con el Reglamento (CE) 1272/2008 [UE-GHS/CLP]

Pictograma



Palabra de advertencia : Peligro

Indicación(es) de peligro

H272 : Puede agravar un incendio; comburente.
H315 : Provoca irritación cutánea.
H319 : Provoca irritación ocular grave.
H335 : Puede irritar las vías respiratorias.

Declaración(es) de prudencia

P220 : Mantener o almacenar alejado de la ropa/materiales combustibles.
P261 : Evitar respirar el polvo.
P305 + P351 + P338 : EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto

cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.

Declaración Suplementaria del Peligro ninguno(a)

De acuerdo con la Directiva Europea 67/548/CEE, y sus enmiendas.

Símbolo(s) de peligrosidad



Frase(s) - R

R 8

R36/37/38

Peligro de fuego en contacto con materias combustibles.
Irrita los ojos, la piel y las vías respiratorias.

Frase(s) - S

S17

S26

Manténgase lejos de materias combustibles.
En caso de contacto con los ojos, lávense inmediata y abundantemente con agua y acúdase a un médico.
Úsele indumentaria protectora adecuada.

S36

2.3 Otros Peligros - ninguno(a)

3. COMPOSICIÓN/INFORMACIÓN SOBRE LOS COMPONENTES

3.1 Sustancias

Formula : ClLiO_4

Peso molecular : 106,39 g/mol

Componente	Concentración
Lithium perchlorate	
No. CAS	7791-03-9
No. CE	232-237-2

4. PRIMEROS AUXILIOS

4.1 Descripción de los primeros auxilios

Recomendaciones generales

Consultar a un médico. Mostrar esta ficha de seguridad al doctor que esté de servicio.

Si es inhalado

Si aspiró, mueva la persona al aire fresco. Si ha parado de respirar, hacer la respiración artificial. Consultar a un médico.

En caso de contacto con la piel

Eliminar lavando con jabón y mucha agua. Consultar a un médico.

En caso de contacto con los ojos

Lávese a fondo con agua abundante durante 15 minutos por lo menos y consulte al médico.

Si es tragado

Nunca debe administrarse nada por la boca a una persona inconsciente. Enjuague la boca con agua. Consultar a un médico.

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

En dosis elevadas, el ion litio puede provocar mareos y postración, así como lesiones renales si se limita la aportación de sodio. Se han descrito casos de deshidratación, pérdida de peso, efectos dermatológicos y trastornos tiroideos. Entre los efectos sobre el sistema nervioso central pueden presentarse lenguaje escandido, visión borrosa, disminución de la función sensorial, ataxia y convulsiones. La exposición repetida al ion litio puede provocar diarrea, vómitos y efectos neuromusculares como temblores, clonus y reflejos hiperactivos. Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

sin datos disponibles

Aldrich - 431567

Página 2 de 7

5. MEDIDAS DE LUCHA CONTRA INCENDIOS

5.1 Medios de extinción

Medios de extinción apropiados

Usar agua pulverizada, espuma resistente al alcohol, polvo seco o dióxido de carbono.

5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

Gas cloruro de hidrógeno, Óxidos de litio.

5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

Si es necesario, usar equipo de respiración autónomo para la lucha contra el fuego.

5.4 Otros datos

El agua pulverizada puede ser utilizada para enfriar los contenedores cerrados.

6. MEDIDAS EN CASO DE VERTIDO ACCIDENTAL

6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia

Utilícese equipo de protección individual. Evite la formación de polvo. Evitar respirar los vapores, la neblina o el gas. Asegúrese una ventilación apropiada. Evacuar el personal a zonas seguras. Evitar respirar el polvo.

6.2 Precauciones relativas al medio ambiente

No dejar que el producto entre en el sistema de alcantarillado.

6.3 Métodos y material de contención y de limpieza

Limpiar y traspalar. Contener y recoger el derrame con un aspirador aislado de la electricidad o cepillándolo, y meterlo en un envase para su eliminación de acuerdo con las reglamentaciones locales (ver sección 13). Guardar en contenedores apropiados y cerrados para su eliminación.

6.4 Referencia a otras secciones

Para eliminación de desechos ver sección 13.

7. MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

7.1 Precauciones para una manipulación segura

Evítese el contacto con los ojos y la piel. Evítese la formación de polvo y aerosoles. Debe disponer de extracción adecuada en aquellos lugares en los que se forma polvo. Conservar alejado de toda llama o fuente de chispas - No fumar. Manténgase separado del calor y de las fuentes de ignición.

7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades

Almacenar en un lugar fresco. Conservar el envase herméticamente cerrado en un lugar seco y bien ventilado.

Higroscópico.

7.3 Usos específicos finales

sin datos disponibles

8. CONTROLES DE EXPOSICIÓN/ PROTECCIÓN INDIVIDUAL

8.1 Parámetros de control

Componentes con valores límite ambientales de exposición profesional.

No contiene sustancias con valores límites de exposición profesional.

8.2 Controles de la exposición

Controles técnicos apropiados

Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad. Lávense las manos antes de los descansos y después de terminar la jornada laboral.

Protección personal

Protección de los ojos/ la cara

Gafas de seguridad con protecciones laterales conformes con la EN166 Use equipo de protección para los ojos probado y aprobado según las normas gubernamentales correspondientes, tales como NIOSH (EE.UU.) o EN 166 (UE).

Protección de la piel

Manipular con guantes. Los guantes deben ser controlados antes de la utilización. Utilice la técnica correcta de quitarse los guantes (sin tocar la superficie exterior del guante) para evitar el contacto de la piel con este producto. Deseche los guantes contaminados después de su uso, de conformidad con las leyes aplicables y buenas prácticas de laboratorio. Lavar y secar las manos.

Los guantes de protección seleccionados deben de cumplir con las especificaciones de la Directiva de la UE 89/686/CEE y de la norma EN 374 derivado de ello.

Protección de inmersión

Material: Caucho nitrilo
espesura mínima de capa: 0,11 mm
Tiempo de perforación: > 480 min
Material probado: Dermatrill® (Aldrich Z677272, Talla M)

Protección contra salpicaduras

Material: Caucho nitrilo
espesura mínima de capa: 0,11 mm
Tiempo de perforación: > 30 min
Material probado: Dermatrill® (Aldrich Z677272, Talla M)

origen de datos: KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Teléfono +49 (0)6659 873000, e-mail sales@kcl.de, Método de prueba: EN374

Si es utilizado en solución, o mezclado con otras sustancias, y bajo condiciones diferentes de la EN 374, ponerse en contacto con el proveedor de los guantes aprobados CE. Esta recomendación tiene carácter meramente consultivo y debe ser evaluado por un Higienista Industrial familiarizado con la situación específica de uso previsto por nuestros clientes. No debe interpretarse como una aprobación de oferta para cualquier escenario de uso específico.

Protección Corporal

indumentaria impermeable, El tipo de equipamiento de protección debe ser elegido según la concentración y la cantidad de sustancia peligrosa al lugar específico de trabajo.

Protección respiratoria

Donde el asesoramiento de riesgo muestre que los respiradores purificadores de aire son apropiados, usar un respirador que cubra toda la cara tipo N100 (EEUU) o tipo P3 (EN 143) y cartuchos de respuesta para controles de ingeniería. Si el respirador es la única protección, usar un respirador suministrado que cubra toda la cara Usar respiradores y componentes testados y aprobados bajo los estándares gubernamentales apropiados como NIOSH (EEUU) o CEN (UE)

9. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS

9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

- | | |
|--|--|
| a) Aspecto | Forma: granulado
Color: blanco |
| b) Olor | sin datos disponibles |
| c) Umbral olfativo | sin datos disponibles |
| d) pH | 6,0 - 9,5 a 106,4 g/l a 25 °C |
| e) Punto de fusión/ punto de congelación | Punto/intervalo de fusión: 236 °C - lit. |
| f) Punto inicial de ebullición e intervalo de ebullición | sin datos disponibles |
| g) Punto de inflamación | no aplicable |
| h) Tasa de evaporación | sin datos disponibles |
| i) Inflamabilidad (sólido, gas) | sin datos disponibles |
| j) Inflamabilidad superior/inferior o límites explosivos | sin datos disponibles |

Aldrich - 431567

Página 4 de 7

k)	Presión de vapor	sin datos disponibles
l)	Densidad de vapor	sin datos disponibles
m)	Densidad relativa	2,420 g/cm ³
n)	Solubilidad en agua	aprox.106,4 g/l a 20 °C
o)	Coefficiente de reparto n-octanol/agua	sin datos disponibles
p)	Temperatura de auto- inflamación	sin datos disponibles
q)	Temperatura de descomposición	sin datos disponibles
r)	Viscosidad	sin datos disponibles
s)	Propiedades explosivas	sin datos disponibles
t)	Propiedades comburentes	sin datos disponibles

9.2 Otra información de seguridad
sin datos disponibles

10. ESTABILIDAD Y REACTIVIDAD

10.1 Reactividad

sin datos disponibles

10.2 Estabilidad química

sin datos disponibles

10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

sin datos disponibles

10.4 Condiciones que deben evitarse

Evitar la humedad.

10.5 Materiales incompatibles

Materiales orgánicos, Metales en polvo

10.6 Productos de descomposición peligrosos

Otros productos de descomposición peligrosos - sin datos disponibles

11. INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA

11.1 Información sobre los efectos toxicológicos

Toxicidad aguda

sin datos disponibles

Corrosión o irritación cutáneas

sin datos disponibles

Lesiones o irritación ocular graves

sin datos disponibles

Sensibilización respiratoria o cutánea

sin datos disponibles

Mutagenicidad en células germinales

sin datos disponibles

Carcinogenicidad

IARC: No se identifica ningún componente de este producto, que presente niveles mayores que o igual a 0,1% como agente carcinógeno humano probable, posible o confirmado por la (IARC) Agencia Internacional de Investigaciones sobre Carcinógenos.

Toxicidad para la reproducción

sin datos disponibles

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única

Inhalación - Puede irritar las vías respiratorias.

Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas

sin datos disponibles

Peligro de aspiración

sin datos disponibles

Efectos potenciales sobre la salud

Inhalación

Puede ser nocivo si se inhala. Provoca una irritación del tracto respiratorio.

Ingestión

Puede ser nocivo si es tragado.

Piel

Puede ser nocivo si es absorbido por la piel. Provoca irritaciones de la piel.

Ojos

Provoca irritación ocular grave.

Signos y Síntomas de la Exposición

En dosis elevadas, el ion litio puede provocar mareos y postración, así como lesiones renales si se limita la aportación de sodio. Se han descrito casos de deshidratación, pérdida de peso, efectos dermatológicos y trastornos tiroideos. Entre los efectos sobre el sistema nervioso central pueden presentarse lenguaje escandido, visión borrosa, disminución de la función sensorial, ataxia y convulsiones. La exposición repetida al ion litio puede provocar diarrea, vómitos y efectos neuromusculares como temblores, clonus y reflejos hiperactivos. Según nuestras informaciones, creemos que no se han investigado adecuadamente las propiedades químicas, físicas y toxicológicas.

Información Adicional

RTECS: sin datos disponibles

12. INFORMACIÓN ECOLÓGICA

12.1 Toxicidad

sin datos disponibles

12.2 Persistencia y degradabilidad

sin datos disponibles

12.3 Potencial de bioacumulación

sin datos disponibles

12.4 Movilidad en el suelo

sin datos disponibles

12.5 Resultados de la valoración PBT y mPMB

sin datos disponibles

12.6 Otros efectos adversos

sin datos disponibles

13. CONSIDERACIONES RELATIVAS A LA ELIMINACIÓN

13.1 Métodos para el tratamiento de residuos

Producto

Quemar en un incinerador apto para productos químicos provisto de postquemador y lavador, procediendo con gran cuidado en la ignición ya que este producto es extremadamente inflamable. Ofertar el sobrante y las soluciones no-aprovechables a una compañía de vertidos acreditada.

Envases contaminados

Eliminar como producto no usado.

14. INFORMACIÓN RELATIVA AL TRANSPORTE

14.1 Número ONU

ADR/RID: 1481

IMDG: 1481

IATA: 1481

ADR/RID: PERCLORATOS INORGÁNICOS, N.E.P. (Lithium perchlorate)
IMDG: PERCHLORATES, INORGANIC, N.O.S.
IATA: Perchlorates, inorganic, n.o.s.

14.3 Clase(s) de peligro para el transporte
ADR/RID: 5.1 IMDG: 5.1 IATA: 5.1

ADR/RID: II IMDG: II IATA: II

ADR/RID: no IMDG Marine pollutant: no IATA: no

sin datos disponibles

La hoja técnica de seguridad cumple con los requisitos de la Reglamento (CE) No. 1907/2006.

sin datos disponibles

sin datos disponibles

Otros datos
Copyright 2012 Sigma-Aldrich Co. LLC. Se autoriza la reproducción en número ilimitado de copias para uso exclusivamente interno.
La información indicada arriba se considera correcta pero no pretende ser exhaustiva y deberá utilizarse únicamente como orientación. La información contenida en este documento esta basada en el presente estado de nuestro conocimiento y es aplicable a las precauciones de seguridad apropiadas para el producto. No representa ninguna garantía de las propiedades del producto. La Corporación Sigma-Aldrich y sus Compañías Afiliadas, no responderán por ningún daño resultante de la manipulación o contacto con el producto indicado arriba. Dirijase a www.sigma-aldrich.com y/o a los términos y condiciones de venta en el reverso de la factura o de la nota de entrega.

(TMA) Cl



FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Fecha de revisión 22.02.2013

Versión 7.9

SECCIÓN 1. Identificación de la sustancia o la mezcla y de la sociedad o la empresa

1.1 Identificador del producto

Artículo número	822156
Denominación	Tetrametilamonio cloruro para síntesis
Número de registro REACH	No hay disponible un número de registro para esta sustancia, ya que la sustancia o su uso están exentos del registro; según el artículo 2 del Reglamento REACH (CE) núm. 1097/2006, el tonelaje anual no requiere registro o dicho registro está previsto para una fecha posterior.

1.2 Usos pertinentes identificados de la sustancia o de la mezcla y usos desaconsejados

Usos identificados	Producto químico para síntesis Para informaciones adicionales a usos refiérase al portal Merck Chemicals (www.merck-chemicals.com).
--------------------	---

1.3 Datos del proveedor de la ficha de datos de seguridad

Compañía	Merck KGaA * 64271 Darmstadt * Alemania * Tel: +49 6151 72-0
Departamento Responsable	LS-QHC * e-mail: prodsafe@merckgroup.com

1.4 Teléfono de emergencia Instituto Nacional de Toxicología * Madrid * Tel: 91 562 04 20

SECCIÓN 2. Identificación de los peligros

2.1 Clasificación de la sustancia o de la mezcla

Clasificación (REGLAMENTO (CE) No 1272/2008)

Toxicidad aguda, Categoría 2, Oral, H300

Toxicidad aguda, Categoría 3, Cutáneo, H311

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

Clasificación (67/548/CEE o 1999/45/CE)

T	Tóxico	R25
Xn	Nocivo	R21

El texto completo de las frases R mencionadas en esta sección, se indica en la Sección 16.

2.2 Elementos de la etiqueta

Etiquetado (REGLAMENTO (CE) No 1272/2008)

Pictogramas de peligro



Palabra de advertencia
Peligro

Indicaciones de peligro
H300 Mortal en caso de ingestión.

Las Fichas de Datos de Seguridad para artículos del catálogo también se obtienen en www.merckgroup.com

Página 1 de 10



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH
Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Artículo número 822156
Denominación Tetrametilamonio cloruro para síntesis

H311 Tóxico en contacto con la piel.

Consejos de prudencia

Prevención

P280 Llevar guantes de protección/ prendas de protección.

Intervención

P302 + P352 EN CASO DE CONTACTO CON LA PIEL: Lavar con agua y jabón abundantes.

P309 + P310 EN CASO DE exposición o malestar: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.

Etiquetado reducido (≤125 ml)

Pictogramas de peligro



Palabra de advertencia

Peligro

Indicaciones de peligro

H300 Mortal en caso de ingestión.

H311 Tóxico en contacto con la piel.

Consejos de prudencia

P280 Llevar guantes de protección/ prendas de protección.

P309 + P310 EN CASO DE exposición o malestar: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACION TOXICOLOGICA o a un médico.

No. CAS 75-57-0

Etiquetado (67/548/CEE o 1999/45/CE)

Símbolo(s) T Tóxico

Frase(s) - R 21-25 Nocivo en contacto con la piel. Tóxico por ingestión.

Frase(s) - S 36/37-45 Úsense indumentaria y guantes de protección adecuados. En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstrese la etiqueta).

No. CE 200-880-8

Etiquetado reducido (≤125 ml)

Símbolo(s) T Tóxico

Frase(s) - R 21-25 Nocivo en contacto con la piel. Tóxico por ingestión.

Frase(s) - S 36/37-45 Úsense indumentaria y guantes de protección adecuados. En caso de accidente o malestar, acúdase inmediatamente al médico (si es posible, muéstrese la etiqueta).

2.3 Otros peligros

Ninguno conocido.

SECCIÓN 3. Composición/información sobre los componentes

3.1 Sustancia

Formula	(CH ₃) ₄ NCl	C ₄ H ₁₂ ClN (Hill)
No. CAS	75-57-0	
No. CE	200-880-8	
Masa molar	109,60 g/mol	

Las Fichas de Datos de Seguridad para artículos del catálogo también se obtienen en www.merckgroup.com

Página 2 de 10

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Artículo número	822156
Denominación	Tetrametilamonio cloruro para síntesis

Componentes peligrosos (REGLAMENTO (CE) No 1272/2008)

Nombre químico (Concentración)

No. CAS	Número de registro	Clasificación
---------	--------------------	---------------

Cloruro de tetrametilamonio ($\geq 50\%$ - $\leq 100\%$)

75-57-0	*)	Toxicidad aguda, Categoría 3, H311
---------	----	------------------------------------

		Toxicidad aguda, Categoría 2, H300
--	--	------------------------------------

*) No hay disponible un número de registro para esta sustancia, ya que la sustancia o su uso están exentos del registro; según el artículo 2 del Reglamento REACH (CE) núm. 1097/2006, el tonelaje anual no requiere registro o dicho registro está previsto para una fecha posterior.

Para el texto íntegro de las Declaraciones-H mencionadas en esta sección, véase la Sección 16.

Componentes peligrosos (1999/45/CE)

Nombre químico (Concentración)

No. CAS	Clasificación
---------	---------------

Cloruro de tetrametilamonio ($\geq 50\%$ - $\leq 100\%$)

75-57-0	T, Tóxico; R25 Xn, Nocivo; R21
---------	-----------------------------------

El texto completo de las frases R mencionadas en esta sección, se indica en la Sección 16.

3.2 Mezcla

no aplicable

SECCIÓN 4. Primeros auxilios

4.1 Descripción de los primeros auxilios

Recomendaciones generales

El socorrista necesita protegerse a sí mismo.

Tras inhalación: aire fresco.

Tras contacto con la piel: aclarar con abundante agua. Eliminar ropa contaminada. Consultar un médico.

Tras contacto con los ojos: aclarar con abundante agua, manteniendo abiertos los párpados. En caso necesario, llamar al oftalmólogo.

Tras ingestión: hacer beber agua (máximo 2 vasos). Consultar inmediatamente al médico. Solamente en casos excepcionales, si no es posible la asistencia médica dentro de una hora, provocar el vómito (solamente en personas plenamente despiertas y conscientes), administrar carbón activo (20 - 40 g en suspensión al 10%) y consultar al médico lo más rápidamente posible.

4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados

Somnolencia, Convulsiones

4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente

No hay información disponible.

SECCIÓN 5. Medidas de lucha contra incendios

5.1 Medios de extinción

Medios de extinción apropiados

Polvo seco, Dióxido de carbono (CO₂), Espuma, Agua

Las Fichas de Datos de Seguridad para artículos del catálogo también se obtienen en www.merckgroup.com

Página 3 de 10



FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Artículo número	822156
Denominación	Tetrametilamonio cloruro para síntesis

Medios de extinción no apropiados

No existen limitaciones de agentes extinguidores para esta sustancia/mezcla.

5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla

Inflamable.

En caso de incendio posible formación de gases de combustión o vapores peligrosos.

El fuego puede provocar emanaciones de:

Gas cloruro de hidrógeno, óxidos de nitrógeno

5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios

Equipo de protección especial para el personal de lucha contra incendios

Permanencia en el área de riesgo sólo con sistemas de respiración artificiales e independientes del ambiente. Protección de la piel mediante observación de una distancia de seguridad y uso de ropa protectora adecuada.

Otros datos

Reprimir los gases/vapores/neblinas con agua pulverizada. Impedir la contaminación de las aguas superficiales o subterráneas por el agua que ha servido a la extinción de incendios.

SECCIÓN 6. Medidas en caso de vertido accidental

6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia

Indicaciones para el personal que no forma parte de los servicios de emergencia: Evitar el contacto con la sustancia. Evitar la inhalación de polvo. Asegúrese una ventilación apropiada. Evacúe el área de peligro, respete los procedimientos de emergencia, consulte con expertos.

Consejos para el personal de emergencia: Equipo protector véase sección 8.

6.2 Precauciones relativas al medio ambiente

No tirar los residuos por el desagüe.

6.3 Métodos y material de contención y de limpieza

Cubra las alcantarillas. Recoja, una y aspire los derrames.

Observe posibles restricciones de materiales (véanse indicaciones en las secciones 7 o 10).

Recoger en seco y proceder a la eliminación de residuos. Aclarar. Evitar la formación de polvo.

6.4 Referencia a otras secciones

Para indicaciones sobre el tratamiento de residuos, véase sección 13.

SECCIÓN 7. Manipulación y almacenamiento

7.1 Precauciones para una manipulación segura

Consejos para una manipulación segura

Observar las indicaciones de la etiqueta.

Medidas de higiene

Sustituir inmediatamente la ropa contaminada. Protección preventiva de la piel. Lavar cara y manos al término del trabajo.

7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades

Condiciones de almacenamiento

Seco. Bien cerrado. Manténgase el recipiente en un lugar bien ventilado. Mantenerlo encerrado en una zona únicamente accesible por las personas autorizadas o calificadas.

Almacenar entre +15°C y +25°C.

7.3 Usos específicos finales

Las Fichas de Datos de Seguridad para artículos del catálogo también se obtienen en www.merckgroup.com

Página 4 de 10

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Artículo número	822156
Denominación	Tetrametilamonio cloruro para síntesis

Fuera de los usos indicados en la sección 1.2 no se previenen aplicaciones finales adicionales.

SECCIÓN 8. Controles de exposición/protección individual

8.1 Parámetros de control

No contiene sustancias con valores límites de exposición profesional.

8.2 Controles de la exposición

Disposiciones de ingeniería

Medidas técnicas y observación de métodos adecuados de trabajo tienen prioridad ante el uso de equipos de protección personal.

Véase sección 7.1.

Medidas de protección individual

Los tipos de auxiliares para protección del cuerpo deben elegirse específicamente según el puesto de trabajo en función de la concentración y cantidad de la sustancia peligrosa. Debería aclararse con el suministrador la estabilidad de los medios protectores frente a los productos químicos.

Protección de los ojos / la cara

Gafas de seguridad

Protección de las manos

Sumerción:

Material del guante:	Caucho nitrilo
Espesor del guante:	0,11 mm
Tiempo de perforación:	> 480 min

Salpicaduras:

Material del guante:	Caucho nitrilo
Espesor del guante:	0,11 mm
Tiempo de perforación:	> 480 min

Los guantes de protección indicados deben cumplir con las especificaciones de la Directiva 89/686/EEC y con su norma resultante EN374, por ejemplo KCL 741 Dermatril® L (Sumerción), KCL 741 Dermatril® L (Salpicaduras).

Los tiempos de ruptura mencionados anteriormente han sido determinados con muestras de material de los tipos de guantes recomendados en mediciones de laboratorio de KCL según EN374.

Esta recomendación solo es válida para el producto mencionado en la ficha de datos de seguridad, suministrado por nosotros y para el fin indicado. Al disolver o mezclar en otras sustancias y cuando las condiciones difieran de las indicadas en EN374, debe dirigirse al suministrador de guantes con distintivo CE (por ejem. KCL GmbH, D-36124 Eichenzell, Internet: www.kcl.de)

Otras medidas de protección

prendas de protección

Protección respiratoria

necesaria en presencia de polvo.

Tipo de Filtro recomendado: Filtro P 1

El empresario debe garantizar que el mantenimiento, la limpieza y la prueba técnica de los protectores respiratorios se hagan según las instrucciones del productor de las mismas. Estas medidas deben ser documentadas debidamente.

Controles de exposición medioambiental

No tirar los residuos por el desagüe.

Las Fichas de Datos de Seguridad para artículos del catálogo también se obtienen en www.merckgroup.com

Página 5 de 10



FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Artículo número	822156
Denominación	Tetrametilamonio cloruro para síntesis

SECCIÓN 9. Propiedades físicas y químicas

9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas

Forma	crisales
Color	incoloro
Olor	debilmente aminado
Umbral olfativo	No hay información disponible.
pH	6 - 8 a 100 g/l 20 °C
Punto de fusión	368 °C
Punto de ebullición	No hay información disponible.
Punto de inflamación	No hay información disponible.
Tasa de evaporación	No hay información disponible.
Inflamabilidad (sólido, gas)	No hay información disponible.
Límite de explosión, inferior	No hay información disponible.
Límite de explosión, superior	No hay información disponible.
Presión de vapor	a 20 °C reducida
Densidad relativa del vapor	No hay información disponible.
Densidad relativa	1,17 g/cm ³ a 20 °C
Solubilidad en agua	a 20 °C soluble
Coefficiente de reparto n-octanol/agua	No hay información disponible.
Temperatura de auto-inflamación	No hay información disponible.
Temperatura de descomposición	> 300 °C
Viscosidad, dinámica	No hay información disponible.
Propiedades explosivas	No clasificado/a como explosivo/a.
Propiedades comburentes	ningún

9.2 Otros datos

ningún

Las Fichas de Datos de Seguridad para artículos del catálogo también se obtienen en www.merckgroup.com

Página 6 de 10

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Artículo número	822156
Denominación	Tetrametilamonio cloruro para síntesis

SECCIÓN 10. Estabilidad y reactividad

10.1 Reactividad

Válido en general para sustancias y mezclas orgánicas combustibles: en caso de esparcimiento fino, en estado arremolinado, debe contarse en general con peligro de explosión.

10.2 Estabilidad química

El producto es químicamente estable bajo condiciones normales (a temperatura ambiental).

10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas

Posibles reacciones violentas con:

Álcalis

10.4 Condiciones que deben evitarse

información no disponible

10.5 Materiales incompatibles

información no disponible

10.6 Productos de descomposición peligrosos

en caso de incendio: véase sección 5.

SECCIÓN 11. Información toxicológica

11.1 Información sobre los efectos toxicológicos

Toxicidad oral aguda

DL50 rata: 50 mg/kg (RTECS)

absorción

Toxicidad aguda por inhalación

Esta información no está disponible.

Toxicidad cutánea aguda

DL50 rata: 537 mg/kg (Ficha de datos de Seguridad externa)

absorción

Irritación de la piel

Esta información no está disponible.

Irritación ocular

Esta información no está disponible.

Sensibilización

Esta información no está disponible.

Mutagenicidad en células germinales

Esta información no está disponible.

Carcinogenicidad

Esta información no está disponible.

Toxicidad para la reproducción

Esta información no está disponible.

Teratogenicidad

Esta información no está disponible.

Toxicidad específica en determinados órganos - exposición única

Esta información no está disponible.

Las Fichas de Datos de Seguridad para artículos del catálogo también se obtienen en www.merckgroup.com

Página 7 de 10



FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Artículo número	822156
Denominación	Tetrametilamonio cloruro para síntesis

Toxicidad específica en determinados órganos - exposiciones repetidas
Esta información no está disponible.

Peligro de aspiración
Esta información no está disponible.

11.2 Otros datos

Tras absorción:
Convulsiones, Somnolencia
Las otras propiedades peligrosas no pueden ser excluidas.
Manipular con las precauciones de higiene industrial adecuadas, y respetar las prácticas de seguridad.

SECCIÓN 12. Información ecológica

12.1 Toxicidad

Toxicidad para los peces
CL50 Pimephales promelas (Piscardo de cabeza gorda): 462 mg/l; 96 h (Literatura)

12.2 Persistencia y degradabilidad

No hay información disponible.

12.3 Potencial de bioacumulación

No hay información disponible.

12.4 Movilidad en el suelo

No hay información disponible.

12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB

Una valoración PBT y MPMB no se hizo, debido al hecho de que una evaluación de peligro químico no es necesaria o no existe.

12.6 Otros efectos adversos

Información ecológica complementaria
La descarga en el ambiente debe ser evitada.

FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Artículo número	822156
Denominación	Tetrametilamonio cloruro para síntesis

SECCIÓN 13. Consideraciones relativas a la eliminación

Métodos para el tratamiento de residuos

Los residuos deben eliminarse de acuerdo con la directiva sobre residuos 2008/98/CE así como con otras normativas locales o nacionales. Deje los productos químicos en sus recipientes originales. No los mezcle con otros residuos. Maneje los recipientes sucios como el propio producto.

Consulte en www.retrologistik.com sobre procesos relativos a la devolución de productos químicos o recipientes, o contáctenos si tiene más preguntas.

SECCIÓN 14. Información relativa al transporte

Transporte por carretera (ADR/RID)

14.1 Número ONU	UN 2811
14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas	Sólido orgánico tóxico, n.e.p. (TETRAMETHYLAMMONIUMCHLORIDE)
14.3 Clase	6.1
14.4 Grupo de embalaje	III
14.5 Peligrosas ambientalmente	--
14.6 Precauciones particulares para los usuarios	si
Código de restricciones en túneles	C/E

Transporte fluvial (ADN)

No relevante

Transporte aéreo (IATA)

14.1 Número ONU	UN 2811
14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas	TOXIC SOLID, ORGANIC, N.O.S. (TETRAMETHYLAMMONIUMCHLORIDE)
14.3 Clase	6.1
14.4 Grupo de embalaje	III
14.5 Peligrosas ambientalmente	--
14.6 Precauciones particulares para los usuarios	no

Transporte marítimo (IMDG)

14.1 Número ONU	UN 2811
14.2 Designación oficial de transporte de las Naciones Unidas	TOXIC SOLID, ORGANIC, N.O.S. (TETRAMETHYLAMMONIUMCHLORIDE)
14.3 Clase	6.1
14.4 Grupo de embalaje	III
14.5 Peligrosas ambientalmente	--
14.6 Precauciones particulares para los usuarios	si

Las Fichas de Datos de Seguridad para artículos del catálogo también se obtienen en www.merckgroup.com

Página 9 de 10



FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD
de acuerdo el Reglamento (CE) No. 1907/2006

Artículo número 822156
Denominación Tetrametilamonio cloruro para síntesis

EmS F-A S-A

14.7 Transporte a granel con arreglo al anexo II del Convenio Marpol 73/78 y del Código IBC
No relevante

SECCIÓN 15. Información reglamentaria

15.1 Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla

Disposiciones legales de la CE

Legislación de Peligro de 96/82/EC
Accidente Importante Tóxico
Alemania 2
Cantidad 1: 50 t
Cantidad 2: 200 t

Restricciones profesionales Tomar nota de la Directiva 94/33/CEE sobre la protección laboral de los jóvenes. Tomar nota de la Directiva 92/85/CEE sobre la seguridad y la salud de las mujeres embarazadas en el trabajo.

Legislación nacional

Clase de almacenamiento 6.1A

15.2 Evaluación de la seguridad química

Para este producto no se realizó una valoración de la seguridad química.

SECCIÓN 16. Otra información

Texto íntegro de las Declaraciones-H referidas en las secciones 2 y 3.

H300 Mortal en caso de ingestión.
H311 Tóxico en contacto con la piel.

El texto completo de las frases-R referidas en las secciones 2 y 3

R21 Nocivo en contacto con la piel.
R25 Tóxico por ingestión.

Consejos relativos a la formación

Debe disponer a los trabajadores la información y la formación práctica suficientes.

Una explicación de las abreviaturas y los acrónimos utilizados en la ficha de datos de seguridad

Puede consultar las abreviaturas y acrónimos utilizados en www.wikipedia.org.

Representante regional

Merck Chemical and Life Science, S.A.
C/ María de Molina, 40|28006 Madrid - España |
Tel: +34 935655500 | Fax: +34 935440000 | email:SCM.Chemicals.ES@merckgroup.com |
www.merck.es

Los datos suministrados en esta ficha de seguridad se basan en nuestro actual conocimiento. Describen tan sólo las medidas de seguridad en el manejo de este producto y no representan una garantía sobre las propiedades descritas del mismo.

Las Fichas de Datos de Seguridad para artículos del catálogo también se obtienen en www.merckgroup.com

Página 10 de 10